JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 79.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1909.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt

des neunundsiebzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(9. Januar 1909.)

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

87. E. Mohr: Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol 1

Johannes Schroeder und Hans Steiner: Die Molekulargröße anorganischer Salze in Methylacetat 49

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XC. C. W. Hübner: Zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile 66

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

88. E. Ebler und E. Schott: Über die Einwirkung von Zink auf Hydrazinhydrat 72

Bericht des internationalen Atomgewichtsausschusses 1909 . 75

Drittes Heft.

(22. Januar 1909.)

Erich Müller und Theophil Stanisch: Berlinerblau und Turnbullsblau. I 81

A. Kötz und B. Merkel: Über das Verhalten von Ammoniak und Aminen zu Tetrahydrosalicylsäureestern 102

207609

Seite

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XCI. R. von Walther: Eine neue Darstellungsweise von Cyanursäure aus Harnstoff 126

Viertes Heft.

(21. Februar 1909.)

H. Ahrle: Synthese und Formel der Caroschen Säure (Monosulfonsäure) 129

Nic. Teclu: Zur Heiz- und Leuchtwertbestimmung des Leuchtgases 165

Nic. Teclu: Über das Strömen der Gase durch Gefäße . 171

F. Haber: Zur Kenntnis des Hydroxylamins. Bemerkung zu der Abhandlung von E. Ebler und E. Schott . . 173

Fünftes und sechstes Heft.

(11. März 1909.)

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Forstakademie Tharandt.

G. Büttner und H. Wislicenus: Versuche zur trocknen Destillation des Holzes mit überhitztem Dampf . . 177

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen.

A. Gutbier: Über das Atomgewicht des Palladiums. I. Mitteilung. A. Gutbier, A. Krell und M. Woernle: Die Analyse des Palladosamminchlorids. (Hierzu Tafel I) 235

B. Holmberg: Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren. (Mitteilung III) 253

J. Kondakow: Über Fenchylderivate 271

Siebentes und achtes Heft.

(2. April 1909.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

89. Ernst Mohr: IV. Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion.

Seite

Über das Verhalten des Isatosäureanhydrids gegen Alkalien und gegen Baryumhydroxyd. (Bearbeitet in Gemeinschaft mit Fr. Köhler und H. Ulrich) 281

90. Hartwig Franzen und E. Löhmann: Über die Verwendung des Nitrons zur Bestimmung der Salpetersäure in Flüssigkeiten, welche viel organische Substanzen enthalten 330

Herm. Decker und Percy Remfry: Über Jodmethylate der Cinchoninsäureester und ihre Farbe 339

Gustaf Fr. Bergh: Über die Darstellung des Acroleins . 351

Otto Hauser und F. Wirth: Löslichkeitsstudien an den Oxalaten der seltenen Erden und der diesen analytisch nahestehenden Elemente 358

H. Finger: Oxydation des Glycocollesters mit Quecksilberoxyd 368

Neuntes und zehntes Heft.

(26. April 1909.)

Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu Dresden.

Hans Th. Bucherer und Maximilian Schmidt: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 6. Mitteilung. Über die Einwirkung der Sulfite auf Hydrazine, insbesondere Naphtylhydrazine 369

Arthur Michael: Das Chinon vom Standpunkt des Entropiegesetzes und der Partialvalenzhypothese 418

Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

I. H. Finger: Zur Kenntnis des Naphtolgelbs S . . 441

II. H. Finger und C. Spitz: Über Chinolinderivate des 1,5-Naphtylendiamins; ein Fall von Hydrolyse in Eisessiglösung 445

III. H. Finger und O. Hemmeter: Einwirkung von aromatischen Mercaptiden auf α-Chloracetessigester . . . 449

IV. H. Finger und E. Wilner: Über Benzolazosalicylsäure mit paraständigem Carboxyl 451

V. H. Finger und W. Breitwieser: Zur Kenntnis perhydrierter Chinoline. (Vorläufige Mitteilung) . . . 454

Elftes Heft.

(21. Mai 1909.)

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

A. Gutbier: Über das Atomgewicht des Palladiums. II. Mitteilung. A. Gutbier, P. Haas und H. Gebhardt: Die Analyse des Palladosamminbromids . . 457

C. von Rechenberg: Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck. (Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel u. Co. in Miltitz) 475

Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

VI. H. Finger: Über kernsubstituierte Triphenylmethanfarbstoffe 492

J. Kondakow: Über Terpinene 497

A. Loose: Reaktionen des Diazoessigesters 505

J. Marek: Quecksilberverschluß statt Kork oder Kautschuk zum Verbinden des Verbrennungsrohres mit dem Chlorcalciumrohre bei der organischen Analyse 510

Zwölftes Heft.

(10. Juni 1909.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

M. Busch, Gustav Blume und Ernst Pungs: Zur Kenntnis der Carbodiimide 513

M. Busch und Ernst Pungs: Über isomere verschiedenfarbige Pikrylamine 546

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

I. O. Fischer: Über das β-Methylanthracen aus Ditolylmethan bzw. Ditolyläthan 555

II. O. Fischer, A. Fritzen und S. Eilles: Notiz über die Reduktion von Triphenylmethanfarbstoffen und Azoverbindungen mit Natriumhydrosulfit. (Mitgeteilt von O. Fischer) 562

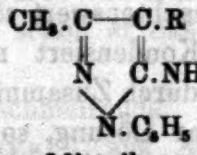
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

87. Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol [1]);

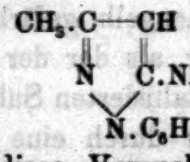
von

Ernst Mohr.

Einige auffällige Beobachtungen über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf 1-Phenyl-3-methyl-4-alkyl-5-aminopyrazole:



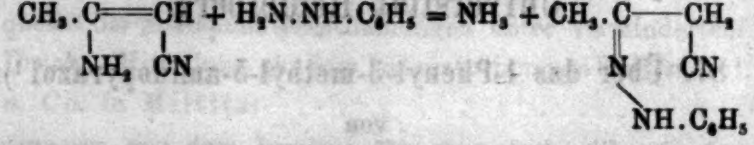
welche in einer späteren Mitteilung besprochen werden sollen, machten eine Untersuchung derselben Reaktion bei dem in Stellung 4 nicht substituierten 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol:



sehr erwünscht; über diese Versuche soll zunächst berichtet werden.

[1]) Die vorliegende Arbeit knüpft an Versuche an, welche Herr Prof. v. Walther vor mehreren Jahren in diesem Journale publizierte; ich möchte Herrn Prof. v. Walther auch an dieser Stelle nochmals für die Überlassung dieses schönen Arbeitsgebietes bestens danken. Ein großer Teil der in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche war bereits abgeschlossen, als die Arbeit von Michaelis (Ann. Chem. 339, 117 [1905]) erschien; ich bin Hrn. Prof. Michaelis für sein freundliches Entgegenkommen bei der Abgrenzung unserer Arbeitsgebiete zu Dank verpflichtet. Als die zweite Michaelissche Arbeit (Michaelis und Klopstock, Ann. Chem. 354, 102 [1907]) erschien, war diese Arbeit experimentell bereits abgeschlossen. Die Zusammenstellung meiner Versuchsergebnisse wurde gegen meinen Wunsch durch äußere Umstände sehr verzögert.

Burns[1]) und v. Walther[2]) gewannen aus Aminocrotonsäurenitril und Phenylhydrazin in verdünnter essigsaurer Lösung eine Substanz $C_{10}H_{11}N_3$ vom Schmelzp. 97°, welche nach v. Walthers Angabe[3]) durch dreistündiges Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure auf 120° in ein bei 116° schmelzendes Isomeres umgelagert werden kann. Die von Burns und v. Walther geäußerte Ansicht, daß das niedriger schmelzende Isomere das Phenylhydrazon des Cyanacetons ist:



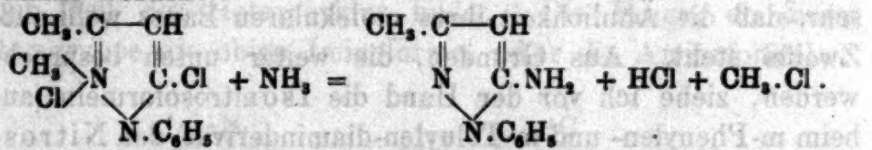
hat zwar viel für sich, ist aber meines Erachtens noch nicht ganz spruchreif. Zunächst möchte ich hervorheben, daß bei meinen Versuchen der Schmelzpunkt gelegentlich etwas höher lag und beim Umkristallisieren der Substanz aus Alkohol bis 101° stieg. Besonders beachtenswert scheint mir aber folgende Beobachtung zu sein. Kondensiert man Aminocrotonsäurenitril und Phenylhydrazin durch Zusammenschmelzen oder durch Kochen in alkoholischer Lösung, so entsteht unter Ammoniakentwicklung ein Produkt, welches offenbar nicht, oder wenigstens nicht völlig identisch mit der Burns-Waltherschen Substanz vom Schmelzp. 97° ist. Der Schmelzpunkt des gelegentlich prächtig zitronengelb gefärbten Rohproduktes (88° bis 94°) liegt etwas tiefer, als der der Burns-Waltherschen Substanz, der der umkristallisierten Substanz etwas höher (99° bis 100°). Es ist ferner durch eine schöne Farbenreaktion ausgezeichnet: beim Übergießen mit kalter, konzentrierter Salzsäure entsteht eine blutrote Lösung, die beim Erwärmen sehr schnell hellzitronengelb wird. Diese Färbung scheint weniger intensiv zu sein, wenn man die Burns-Walthersche Substanz verwendet. Diese Erscheinungen vermag ich nicht völlig zu deuten. Eine allmähliche Umwandlung der niedrig schmelzenden Substanzen beim Umkristallisieren aus Alkohol in das bei 116° schmelzende Isomere erscheint mir unwahrscheinlich; der Mangel genauer Trennungsmethoden der Isomeren macht

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 131 (1893).
[2]) Daselbst [2] 55, 137 (1897).
[3]) Daselbst [2] 55, 143 (1897).

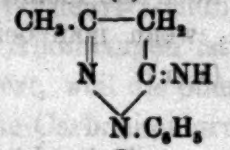
es vor der Hand schwer, wenn nicht unmöglich, sich über die vorliegenden Verhältnisse ein sicheres Urteil zu verschaffen.

Die Beziehungen des in wässrig-essigsaurer und des in alkoholischer Lösung bereiteten Cyanacetonphenylhydrazons zu dem bei 116° schmelzenden Isomeren sind sehr einfache: schon die gelindeste und vorsichtigste Auflösung in verdünnter Salzsäure, z. B. bei 55°, genügt vollkommen zur Umwandlung in das hochschmelzende Isomere; Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure auf 120°, wie v. Walther angibt, ist gar nicht nötig. Daher hat auch v. Walther ganz zweifellos bei der Untersuchung der Einwirkung von Natriumnitrit auf die salzsaure Lösung der Burnsschen Substanz (Schmelzp. 97°) nicht diese, sondern das hochschmelzende Isomere (Schmelzp. 116°) in Lösung gehabt. Auch Burns[1]) hat sicher schon das Chlorhydrat der Base vom Schmelzp. 116° in Händen gehabt; hätte er aus seinem Chlorhydrat die Base mit Natronlauge wieder abgeschieden, so hätte schon er das hochschmelzende Isomere finden müssen.

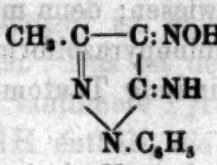
Die bei 116° schmelzende Base $C_{10}H_{11}N_3$ ist von Michaelis und Gunkel[2]) aus Antipyrinchlorid (1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazolchlormethylat) und Ammoniumcarbonat bereitet und von Stolz[3]) als 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol erkannt worden:



In verschiedenen der hier citierten Arbeiten wird die Frage erwogen, ob vielleicht außer oder neben der Aminopyrazolformel für diese Substanz etwa auch noch die Iminopyrazolonformel (I)



(I)



(II)

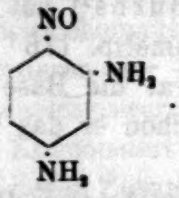
[1]) Dies. Journ. [2] 47, 132 (1893).

[2]) Ber. 34, 723 (1901); s. auch Michaelis, Ann. Chem. 339, 117 ff. (1905).

[3]) Ber. 36, 3279 (1903); s. auch Michaelis und Hepner, Ber. 36, 3271 (1903).

in Betracht zu ziehen sei. Diese Frage wird sehr einfach durch die Tatsache beantwortet, daß bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die verdünnt salzsaure Lösung der Base als Hauptprodukt (ca. 80% der theoretischen Menge) eine schon von v. Walther kurz erwähnte, sehr merkwürdige Isonitrosoverbindung (II), außerdem aber auch in geringer Menge (ca. 12% der theoretischen Menge) eine durch Kuppelung mit β-Naphtol nachweisbare Diazoverbindung entsteht.[1])

Eine ganz analoge Beobachtung haben Täuber und Walder[2]) beim m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin gemacht: läßt man z. B. zu einer nur schwach mineralsauren m-Phenylendiaminlösung schnell Natriumnitritlösung zufließen, so entsteht neben Bismarckbraun „Nitroso-m-phenylendiamin“:



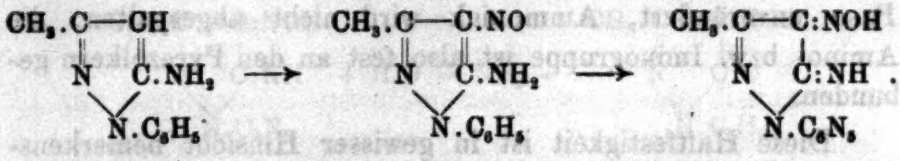
Die Ausbeute beträgt 20% des verarbeiteten Diamins; beim m-Toluylendiamin ist die Ausbeute an Nitrosoverbindung noch besser. Diese Nitrosoverbindungen ähneln in allen ihren Eigenschaften der obenerwähnten Isonitrosoverbindung II so sehr, daß die Ähnlichkeit ihres molekularen Baues wohl außer Zweifel steht. Aus Gründen, die weiter unten besprochen werden, ziehe ich vor der Hand die Isonitrosoformeln (auch beim m-Phenylen- und m-Toluylen-diaminderivat) den Nitrosoformeln vor.

Selbst wenn diese Isonitrosoformel sicher gestellt würde, wäre damit Tautomerie beim Aminopyrazol noch nicht einwandfrei erwiesen; denn man kann ja auch die Isonitrosoformel von der Aminopyrazolformel ableiten, wenn man bei der Isonitrosoverbindung Tautomerie zuläßt (s. u.):

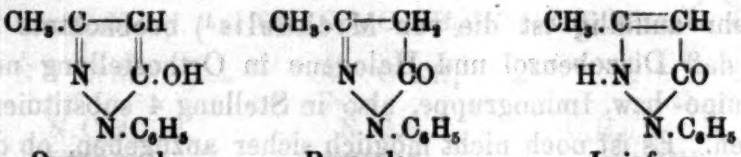
---

[1]) Außerdem entsteht in geringer Menge noch eine dritte Substanz, das weiter unten erwähnte gelbe Nebenprodukt, welches vielleicht der Einwirkung überschüssiger salpetriger Säure auf die Isonitrosoverbindung (II) seine Entstehung verdankt.

[2]) Täuber und Walder, Ber. 33, 2116 [1900]; Deutsches Reichs-Pat. Nr. 123375; Chem. Cbl. 1901, 2, 670; Bertels, Ber. 37, 2276 [1904].

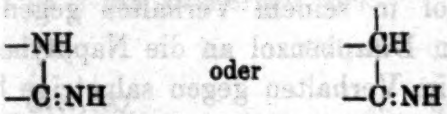


Jedenfalls kann die Einwirkung der salpetrigen Säure auf 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol so gedeutet werden, daß man annimmt, die Hauptmenge reagiere als Pyrazolonimid (I), ein kleinerer Teil als Aminopyrazol. Es ist ja bekannt, daß das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (das sog. technische Pyrazolon) bei der Methylierung gleichzeitig sogar in drei desmotropen Formen reagiert[1]):

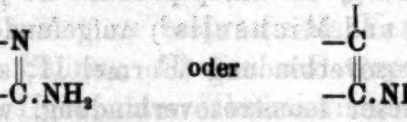


Oxypyrazol- oder Phenolform. | Pyrazolon- oder Methylenform. | Iminform.

In letzter Zeit sind ziemlich viele heterocyklische Substanzen dargestellt worden, in deren Molekül die Gruppe:



einen Teil des Heterocyklus bildet. Die Frage, ob dieser Atomgruppe die obige Iminoformel oder die Aminoformel:



zuzuschreiben ist, wird sich häufig, wie im vorliegenden Falle, nicht mit Sicherheit entscheiden lassen.

Das 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol ist eine Base; in wäßrigen Alkalilaugen ist es unlöslich. Das ist deswegen bemerkenswert, weil die oben erwähnte tautomere Pyrazolonimidformel eine Carbonimidgruppe >C:NH enthält, die in anderen Körperklassen als die Trägerin saurer Eigenschaften gilt.[2]) Beim Erhitzen mit Mineralsäuren oder Alkalilaugen bleibt die

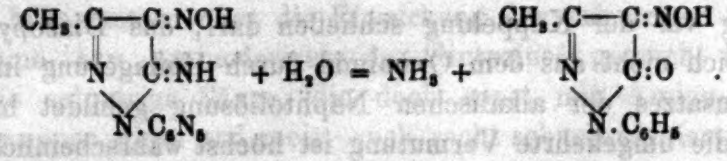
[1]) Knorr, Ber. 28, 706 [1895].
[2]) E. Fischer, Ber. 30, 556 (1897).

Base unverändert, Ammoniak wird nicht abgespalten; die Amino- bzw. Iminogruppe ist also fest an den Pyrazolkern gebunden.

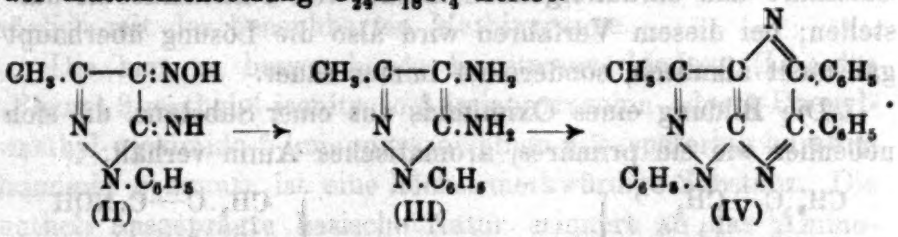
Diese Haftfestigkeit ist in gewisser Hinsicht bemerkenswert; sterische Hinderung oder richtiger ausgedrückt: sterischer Schutz, der in ähnlichen Fällen zur Erklärung vermutungsweise gelegentlich herangezogen ist, kommt hier sicher nicht in Frage. Daß hier Einflüsse ganz anderer Art im Spiele sind, zeigt die später zu besprechende Tatsache, daß die Einführung einer Isonitrosogruppe in Orthostellung die Iminogruppe außerordentlich lockert (s. u.).

Sehr auffällig ist die von Michaelis[1]) beobachtete Tatsache, daß Diazobenzol und Halogene in Orthostellung neben der Amino- bzw. Iminogruppe, also in Stellung 4 substituierend eintreten. Es ist noch nicht möglich sicher anzugeben, ob diese Erscheinung eine Folge besonderer Reaktionsträgheit der Amino- bzw. Iminogruppe ist oder aber die Folge einer außerordentlich schnellen Abwanderung der Substituenten vom Stickstoff der Aminogruppe zum benachbarten Kohlenstoff. Erinnert das Aminopyrazol in seinem Verhalten gegen Halogene und namentlich gegen Diazobenzol an die Naphtylamine, so unterscheidet es sich im Verhalten gegen salpetrige Säure recht beträchtlich von den aromatischen, primären Monaminen. Es entsteht zwar, wie bereits erwähnt wurde, eine kleine Menge einer Diazoverbindung, das Hauptprodukt ist jedoch eine schon von v. Walther[2]) und Michaelis[3]) aufgefundene und kurz beschriebene Isonitrosoverbindung (Formel II, s. o.). Die Konstitutionsformel dieser Isonitrosoverbindung, welche als das 4-Oxim-5-imid des 1-Phenyl-3-methylpyrazolchinon-4,5 aufgefaßt werden kann, ergibt sich einerseits aus der von v. Walther bereits beobachteten, leicht und glatt erfolgenden hydrolytischen Spaltung in Ammoniak und das von Knorr[4]) entdeckte 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon:

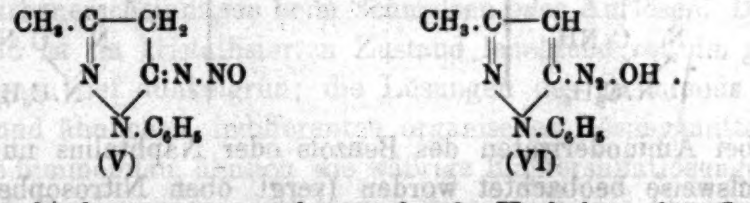
[1]) Ann. Chem. 339, 184 ff. (1905).
[2]) Dies. Journ. [2] 55, 140 (1897).
[3]) Ann. Chem. 339, 138 (1905); offenbar hatte Michaelis die Substanz noch nicht im völlig reinen Zustande in Händen.
[4]) Ann. Chem. 238, 185 (1887).



Andererseits liefert die Isonitrosoverbindung bei der Reduktion mit Schwefelammonium oder mit Zinkstaub und Salzsäure ein gegen Oxydationsmittel recht empfindliches Orthodiamin[1]), welches mit Benzil in siedender alkoholischer Lösung leicht und glatt ein chinoxalinartiges Kondensationsprodukt von der Zusammensetzung $C_{24}H_{18}N_4$ liefert:



Diese Reaktionsfolge schließt andere Formeln, die man für das Oximimid eventuell noch in Betracht ziehen könnte, insbesondere die Nitrosamin- (V) und die Diazo- oder Diazoniumhydratformel (VI) mit Sicherheit aus:

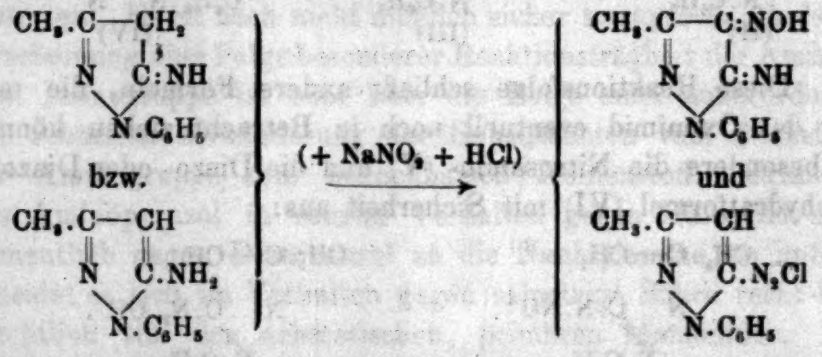


Auch das später zu besprechende Verhalten des Oximimids (II) gegen Säuren, Alkalien und Oxydationsmittel steht mit der Formel II in guter Übereinstimmung. Für die Beurteilung der oben besprochenen Reaktion (siehe S. 4), bei welcher nebeneinander in einer und derselben Lösung Diazopyrazol und Oximimid nachgewiesen wurde, ist die Tatsache von Interesse, daß das Oximimid mit kalter, alkalischer β-Naphtollösung keinen Azofarbstoff liefert. Hieraus folgt, daß man bei der oben erwähnten Reaktion, bei welcher tatsächlich β-Naphtolazofarbstoff aufgefunden wurde, aus diesem Befunde mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Diazopyrazol in der

[1]) Von Michaelis inzwischen schon beschrieben: Ann. Chem. 354, 109 (1907).

Lösung vor der Kuppelung schließen darf; das Diazopyrazol kann sich nicht aus dem Oximimid durch Umlagerung infolge des Zusatzes der alkalischen Naphtollösung gebildet haben. Auch die umgekehrte Vermutung ist höchst wahrscheinlich unzutreffend, daß nämlich das Oximimid durch eine möglicherweise umlagernde Wirkung der alkalischen Naphtollösung aus der Diazoverbindung entstanden sei. Man kann nämlich, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, in sehr guter Ausbeute das Oximimid aus dem Aminopyrazol mittels Natriumnitrit und Salzsäure und darauffolgenden Zusatz von Natriumacetat darstellen; bei diesem Verfahren wird also die Lösung überhaupt gar nicht alkalisch, sondern ist immer sauer.

Die Bildung eines Oximimids aus einer Substanz, die sich nebenher wie ein primäres, aromatisches Amin verhält,



ist bei Aminoderivaten des Benzols oder Naphtalins nur ausnahmsweise beobachtet worden (vergl. oben Nitrosophenylendiamin und Nitroso-m-toluylendiamin), häufig hingegen bei heterocyklischen Verbindungen, von denen ich hier nur die Imino- bzw. Aminoderivate des Pyrimidins hervorheben möchte, die bei den Traubeschen Synthesen von Purinderivaten[1]) eine wesentliche Rolle spielen. Andere Substanzen, welche in ähnlicher Weise mit salpetriger Säure Isonitrosoverbindungen liefern, sind z. B. Acetessigester, Aminocrotonsäure[2]), die sogenannten Dinitrile[3]), Phenol, Naphtol, Barbitursäure. Besonders merkwürdig sind die Beobachtungen, die Thorpe mit

[1]) W. Traube, Ber. 33, 1371, 3035 (1900); Ber. 37, 2267, 4544 (1904); Ann. Chem. 331, 64 (1904).

[2]) Euler, Ber. 37, 47 (1904).

[3]) Lublin, Ber. 37, 3467 (1904).

seinen Mitarbeitern über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Imino- bzw. Aminoderivate des Glutazins[1]) gemacht hat.

Die salpetrige Säure, die doch sonst mit Amino- und Iminogruppen glatt und meist auch recht schnell reagiert, läßt in vielen der oben genannten Substanzen die Amino- bzw. Iminogruppe intakt und zieht die Umsetzung mit einer Methylen- oder Methingruppe vor; diese auffallende Tatsache steht nicht ohne Analogie da. Senföle gelten im allgemeinen als typische Reagentien auf Amino- bzw. Iminogruppen; bei der Umsetzung mit Aminocrotonsäureester[2]) jedoch reagieren sie wenn irgend möglich mit der benachbarten Methingruppe.

Die hier zu besprechende Isonitrosoverbindung (II), das 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-iminopyrazolon oder 1-Phenyl-3-methyl-4-oximido-5-iminopyrazolchinon-4,5 (späterhin kurzweg Oximimid genannt), ist eine höchst merkwürdige Substanz. Die deutlich ausgeprägte basische Natur erinnert an das Aminopyrazol, die ebenso deutlich ausgeprägte saure an das Knorrsche Isonitrosopyrazolon und das ist vor der Hand der Hauptgrund für die Annahme einer Isonitrosogruppe im Oximimid. Bei weitem am merkwürdigsten sind an dieser Substanz gewisse Farbenerscheinungen beim Schmelzen oder Auflösen. Das Oximimid ist im kristallisierten Zustand leuchtend rot, im geschmolzenen tief dunkelgrün; die Lösungen des Oximimids in Benzol und ähnlichen, indifferenten organischen Lösungsmitteln sind rein himmelblau, ähnlich wie wäßrige Kupfersulfatlösungen. Das sind Erscheinungen, auf Grund deren man das Oximimid mit dem Nitrosobenzol und den Pseudonitrolen würde in Parallele stellen können, wenn das Oximimid farblos wäre und nicht rot. Ein wesentlicher Unterschied von den wahren Nitrosoverbindungen[3]) besteht ferner darin, daß das Oximimid sich durchaus nicht in allen Lösungsmitteln mit blauer Farbe löst: die Lösung in Alkohol hat eine sehr ausgesprochen rot-

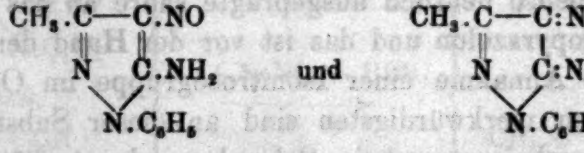
---

[1]) Baron, Remfry und J. F. Thorpe, Proc. Chem. Soc. 20, 243; Journ. Chem. Soc. 85, 1726 (1904); Chem. Zentralbl. 1905, I, 592. Rogerson und J. F. Thorpe, Proc. Chem. Soc. 21, 239; Journ. Chem. Soc. 87, 1685 (1905); Chem. Zentralbl. 1906, I, 183.

[2]) Ann. 344, 19—20 (1906).

[3]) Vgl. die wahren Nitrosopyrazole, Wolff, Ann. Chem. 325, 191 (1902); Sachs u. Alsleben, Ber. 40, 664 (1907).

stichige, schön violette Farbe, die von der blauen Farbe der Benzollösung sehr stark absticht. Die Farbe der Chloroform- und Essigesterlösung stimmt zwar, wenn die Lösungen verdünnt sind, mit der der Benzollösung überein; sind hingegen die Lösungen recht konzentriert, so zeigen sie, namentlich bei größerer Schichtdicke tiefblauviolette bis dunkelrote Farbe. In wäßrigen Alkalilaugen und Mineralsäuren und in Eisessig löst sich das Oximimid mit goldgelber bis orangeroter Farbe; hier findet man also Übereinstimmung mit dem in Alkalilauge mit orangeroter Farbe löslichen Isonitrosopyrazolon, einer typischen Isonitrosoverbindung. Diese Tatsachen erinnern an das Nitrosophenol oder Benzochinonmonoxim, welches im festen Zustand nur wenig gefärbt ist, in Alkohol und Äther aber sich mit grüner Farbe löst. Man könnte fast in Versuchung kommen, mit Rücksicht auf diese Farbenerscheinungen Desmotropie im Sinne der Formeln

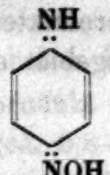


anzunehmen; ich möchte aber diesen Schritt jetzt noch nicht tun, sondern erst dann, wenn strukturchemische Argumente dazu zwingen. Bei der Beurteilung der hier vorliegenden Verhältnisse ist ferner zu beachten, daß einerseits offenbar ganz allgemein Chinonoximimide auffällig gefärbt sind [vergl. z. B. das oben erwähnte Nitrosophenylendiamin und die Oximimide des Benzo- und Naphtochinons (VII. und VIII.)] und daß andererseits auch viele Pyrazolderivate sich durch schöne Färbung auszeichnen. Sehr bemerkenswert ist in letzterer Beziehung z. B. das 3-Methyl-4-nitroso-5-äthoxypyrazol[1]), welches in einer blaugrünen und einer anderen grauvioletten Modifikation existiert; die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind grün, die sodaalkalische Lösung ist rot, und wird beim Ansäuern erst grün, dann gelb; das ist eine so bunte Reihe von Erscheinungen wie man sie bei wahren Nitrosoderivaten des Benzols oder Naphtalins wohl sicher nicht kennt.

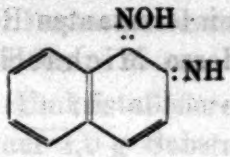
Hinsichtlich seines chemischen Verhaltens ist das Oxim-

[1]) Wolff, Ber. 37, 2835 (1904).

imid des Phenylmethylpyrazolchinons ein Analogon des sogenannten Nitrosoanilins (Benzochinonoximimid, Formel VII[1]), des β-Naphtochinonoximimids (VIII)[2], des Nitroso-m-phenylendiamins (Formel s. o.) und ähnlicher Substanzen[3]):

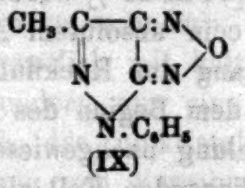


VII.

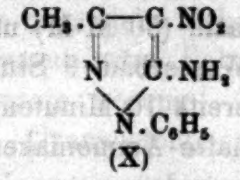


VIII.

Das Pyrazolchinonderivat ist, gerade so wie die Oximimide dieser anderen Chinone, sowohl Base als auch Säure; die Iminogruppe ist, wie schon v. Walther hervorgehoben hat, sehr lose gebunden; sie wird schon bei kurzem Kochen der Substanz in saurer oder alkalischer Lösung gegen ein Sauerstoffatom ausgetauscht. Oxydation mit der berechneten Menge Hypochlorit in kalter, alkalischer Lösung liefert ein Dioximanhydrid (IX). Diese Reaktion eignet sich wegen ihres außer-

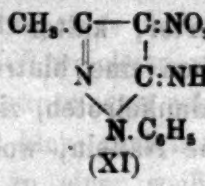


(IX)



(X)

ordentlich glatten Verlaufs besonders zur Identifizierung des Oximimids. Weniger glatt verläuft die Oxydation des Oximimids mit Permanganat in kalter, saurer Lösung, wobei das 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-amino-pyrazol (X) entsteht. Ich ziehe die Formel X der Formel einer Iminonitronsäure (XI) vor, weil diese Substanz eine ganz bedeutend schwächere Base und Säure ist, als das Oximimid und etwa den Nitroanilinen oder Nitronaphtylaminen an die Seite gestellt werden muß.



(XI)

[1]) O. Fischer und Hepp, Ber. 21, 684 (1888).
[2]) Ilinski, Ber. 19, 343 (1886).
[3]) S. z. B. O. Fischer und Hepp, Ann. Chem. 255, 144 (1889).

Auch die Reduktion verläuft so, wie es von einem solchen Oximimid zu erwarten ist; es entsteht, wie oben bereits erwähnt wurde, ein Diamin (III.) Nachdem ich mich überzeugt hatte, daß hier ein Orthodiamin vorliegt, habe ich die Untersuchung dieses interessanten Reduktionsproduktes abgebrochen, um nicht in Herrn Michaelis' Arbeitsgebiet einzugreifen.

Experimenteller Teil

[zum Teil bearbeitet in Gemeinschaft mit Ludwig Schmidt].[1])

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aminocrotonsäurenitril in alkoholischer Lösung.

Cyanacetonphenylhydrazon,

$CH_3.C(=N.NH.C_6H_5).CH_2.CN$; Mol.-Gew. 173,2.

4,10 g Aminocrotonsäurenitril [50 M-M[2])] wurde mit 5,40 g Phenylhydrazin (50 M-M) und 10 ccm absolutem Alkohol im siedenden Wasserbad 9 Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt. Bereits 10 Minuten nach dem Beginn des Erwärmens konnte lebhafte Ammoniakentwickelung nachgewiesen werden. Die Erhitzungsdauer war im vorliegenden Fall vielleicht unnötig groß bemessen. Bei etwa 2-tägigem Stehen wurde die ursprünglich gelbe alkoholische Lösung schön orangerot und zeigte schwachen Blausäuregeruch. Die beim Erkalten auskrystallisierenden rechteckigen, teilweise fächerartig zusammengewachsenen Tafeln wurden abfiltriert und auf Ton getrocknet. Das so gewonnene citronen- oder orangegelbe Pulver schmilzt je nach der Art des Erwärmens meist zwischen 88° und 94°. Übergießt man eine Probe dieser Substanz mit einer nicht zu großen Menge konzentrierter, kalter Salzsäure, so entsteht unter schwachem Aufzischen eine blutrote, klare Lösung, die in kurzer Zeit zu einem dunkelroten, ziemlich steifen Kristallbrei erstarrt [lange, dünne Nadeln; wohl sicher salzsaures 1-

---

[1]) Vergl. Dissertation, Heidelberg 1904, Druck von Dr. C. Wolf u. Sohn, München.

[2]) M-M ist die Abkürzung für Milligrammmolekulargewicht (Millimol).

Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol[1])]. Auf Wasserzusatz wird der blutrote Kristallbrei momentan citronengelb und löst sich schnell auf. Erwärmt man die oben erwähnte blutrote, klare Lösung zum Sieden, bevor die langen Nadeln sich abzuscheiden beginnen, so schlägt die rote Farbe im Laufe etwa einer Minute in ein helles Citronengelb um.

Das Rohprodukt gab beim Umkristallisieren aus siedendem Alkohol (ca. 0,8—1,0 ccm auf 1,0 g Substanz) fast farblose, nur schwach gelbgefärbte Tafeln oder Prismen, die meist schon etwas höher schmelzen, als das Rohprodukt, nämlich bei 99°—100°. Bei einem anderen Versuche wurden intensiv citronengelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 95° bis 96° gewonnen. Gegen kalte, konzentrierte Salzsäure verhält sich das umkristallisierte Material noch genau so, wie das Rohprodukt; mit kalter, verdünnter Salzsäure (6-fach normal) entsteht keine blutrote, sondern eine orangerote Lösung. Kocht man beim Umkristallisieren die alkoholische Lösung mehrere Stunden lang am Rückflußkühler, so scheint die gelöste Substanz sich langsam zu verändern, denn so behandelte Substanzproben gaben gelegentlich mit kalter, konzentrierter Salzsäure keine blutrote, sondern nur eine orangerote Lösung. Weder das rohe, noch das umkristallisierte Cyanacetonphenylhydrazon zeigt Neigung zum Verschmieren.

Löst man das hier beschriebene Cyanacetonphenylhydrazon (gleichgiltig, ob Rohprodukt oder umkristalliert) in verdünnter Salzsäure auf und dampft die Lösung auf dem Dampfbad ein, bis in der Kälte die ganze Masse zu einem fast farblosen, nur schwach gelblich gefärbten, harten Salzkuchen erstarrt, so ist das Cyanacetonphenylhydrazon vollkommen in das 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol umgelagert; denn das so bereitete Chlorhydrat kristallisiert aus der siedend heißen, 6-fach normal salzsauren Lösung in Form eines dicken Breies langer, dünner Nadeln, die bei etwa 60° weich zu werden beginnen; bei 65° bis 75° schmilzt die Hauptmenge sehr unscharf; bei 93°—95° wird die Schmelze fast klar; zwischen 120° und 140° erstarrt die Schmelze plötzlich zu einer weißen, faserigen Masse, die

[1]) Reinstes Aminocrotonsäurenitril zeigt beim Verreiben mit konzentrierter Salzsäure nicht die geringste Farbenerscheinung.

bei 192°—193° zum zweiten Male schmilzt. Trocknet man das Chlorhydrat vor der Schmelzpunktsbestimmung im Toluolbad, so liegt der Schmelzpunkt bei 198°—200°.

Auch durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von Aminocrotonsäurenitril und Phenylhydrazin (ohne Alkoholzusatz) kann man ein Produkt gewinnen, welches die oben angegebenen Eigenschaften des Cyanactonphenylhydrazons aufweist; Schmp. des Rohproduktes 90°; der der einmal aus Alkohol umkristallisierten Substanz (hellcitronengelbe, fast weiße Nadeln) 92°. Die Darstellung in alkoholischer Lösung scheint aber empfehlenswerter zu sein. Analyse der einmal umkristallisierten Substanz:

0,2791 g Substanz gaben 0,7116 g CO_2 und 0,1632 g H_2O.
0,1620 g Substanz gaben 34,48 ccm N bei 22,0° und 765,8 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3$:	Gefunden:
C	69,3	69,5 %
H	6,4	6,5 „
N	24,3	24,2 „.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aminocrotonsäurenitril in wässriger essigsaurer Lösung.[1])

In eine Lösung von 108 g Phenylhydrazin (1000 M-M) und 60 g Eisessig (1000 M-M) in 700 ccm Wasser wurden im Lauf einer Viertelstunde 84 g frisch dargestelltes Aminocrotonsäurenitril (1022 M-M) unter Umschütteln eingetragen. Unter ziemlich starker Erwärmung entstand zunächst eine milchige Trübung, die sich bald in einen gelben, flockigen Niederschlag verwandelte. Nachdem die Gesamtmenge des Nitrils eingetragen worden war, wurde der Kolbeninhalt noch eine Stunde lang auf dem Dampfbade erhitzt; hierbei entwickelte sich etwas Ammoniak und das Reaktionsprodukt sammelte sich auf dem Boden als gelbes Öl an, welches beim Erkalten zu einem Kristallkuchen erstarrte. Derselbe wurde zerkleinert, auf der Nutsche gesammelt, mit verdünnter Essigsäure und dann mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen, bis weder der Niederschlag noch das ablaufende Filtrat Fehlingsche Lösung reducierte. Der Schmelzpunkt so dargestellter, trockener,

[1]) Frühere Angaben: Burns, dies Journ. [2] 47, 131 (1893); v. Walther, daselbst [2] 55, 140 (1897).

schwach gelb gefärbter Rohprodukte lag meist zwischen 97° und 100°. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol (ca. 1 ccm pro 1 g Substanz) schmolz die Substanz (schwach gelbliche Tafeln) meist zwischen 99° und 101°. Bei einigen ähnlichen Versuchen, bei denen jedoch die verdünntessigsaure Lösung nicht oder wenigstens nicht so lange erwärmt wurde, wurden Rohprodukte von etwas niedrigerem Schmelzpunkt (90°—95°) gewonnen; durch Umkristallisieren aus Alkohol konnte in diesen Fällen die Substanz nicht über den Schmelzpunkt 97° hinaufgebracht werden.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt mehr als 90% der theoretischen. Zur Analyse wurde eine einmal aus siedendem Alkohol umkristallisierte Substanzprobe vom Schmelzpunkt 92°—96° verwendet.

0,4801 g Substanz gaben 1,0900 g CO_2 und 0,2484 g H_2O.

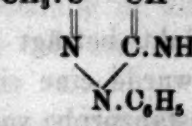
	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3$:	Gefunden:
C	69,8	69,1 %
H	6,4	6,5 „

Das so bereitete „Cyanacetonphenylhydrazon" unterscheidet sich nicht nur durch seinen Schmelzpunkt und seine Farbe (niemals citronengelb, sondern weiß mit schwachem Stich ins Bräunlichgelbe), sondern auch durch sein Verhalten gegen kalte Salzsäure etwas von dem vorher beschriebenen, in alkoholischer Lösung dargestellten Cyanacetonphenylhydrazon. Man erhält unter den oben erwähnten Bedingungen meist nicht blutrote, sondern rotbraune oder nur orangerote oder gar nur rosarote Lösungen.

Wie leicht dieses, in verdünnt-essigsaurer Lösung bereitete Cyanacetonphenylhydrazon durch verdünnte Salzsäure in das 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol umgelagert wird, zeigt folgender Versuch. 5,19 g einmal aus Alkohol umkristallisiertes Phenylhydrazon vom Schmelzp. 99°—101° (30 M-M) wurde mit 50 ccm eiskalter, 2,2-fach normaler Salzsäure in der Reibschale verrieben; hierbei blieb die Hauptmenge ungelöst, eine Färbung war nicht zu beobachten. Der Inhalt der Reibschale wurde in einen Kolben gespült und unter Umschütteln in etwa 15 Minuten auf 50°—55° erwärmt. Während dieser Zeit färbte sich die Salzsäure hell citronengelb und das Phenylhydrazon ging langsam und ganz allmählich in

Lösung.[1]) Nach dieser kurzen und gelinden Erwärmung war die Umlagerung vollendet, denn als nun ein Teil der Lösung schnell im Kältegemisch abgekühlt und unter Umschütteln mit Natronlauge alkalisch gemacht wurde, entstand eine zunächst ölige, schnell erstarrende, fast schneeweiße Fällung, deren Schmelzpunkt (115°—116°) und Verhalten mit dem des reinen 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazols übereinstimmt.

1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol[2]),



Mol.-Gew. = 173,2.

Cyanacetonphenylhydrazon (1 Mol.) wird mit überschüssiger, etwa 6-fach normaler Salzsäure (etwa 1,5 Mol.) übergossen; bei Verwendung größerer Substanzmengen tritt starke Erwärmung ein. Man erwärmt auf dem Dampfbad bis zur klaren Lösung; Eindampfen ist meist nicht nötig, schadet aber nichts. Die noch heiße, salzsaure Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann unter Umschütteln abgekühlt. Das zunächst ölig ausfallende, aber schnell krümelig erstarrende Aminopyrazol wird auf der Nutsche gesammelt, mit wenig kaltem Wasser gründlich ausgewaschen (am besten durch Verreiben in der Reibschale), getrocknet und im Vakuum destilliert. Man erhält so aus 100 M-M-Aminocrotonsäurenitril leicht und sicher 75—80 M-M reines Aminopyrazol vom Schmelzp. 115,5°—116°. Bei der Umlagerung des Cyanacetophenylhydrazons in das Aminopyrazol scheint nur wenig oder gar kein Phenylhydrazin abgespalten zu werden.

Einige Versuche, aus 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit Ammoniak und Ammoniumsulfit 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol darzustellen, ähnlich wie man z. B. aus β-Naphtol β-Naphtylamin gewinnen kann[3]), hatten bisher noch kein brauchbares Ergebnis.

---

[1]) Hierzu ist zu bemerken, daß reines, pulverisiertes 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol sich in eiskalter 2,2-fach normaler Salzsäure beim Umschütteln fast momentan klar auflöst.

[2]) Vergl. Michaelis, Ann. Chem. 339, 134 (1905).

[3]) D. R. P. 117471; Chem. Centralbl. 1901, I, 349.

1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol schmilzt unzersetzt bei 116° und siedet bei 16,0 mm bei 197,0°—197,5° (Faden ganz im Dampf). Das Destillat erstarrte immer sofort zu einem weißen, schön kristallisierten Kuchen. Das von Michaelis beobachtete, auffallend langsame Erstarren hat möglicherweise seinen Grund nicht nur in der Anwesenheit geringer Mengen von Verunreinigungen. Ich habe gelegentlich beim 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und beim 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-aminopyrazol diese auffallend geringe Kristallisationsgeschwindigkeit beobachtet. In allen diesen Fällen konnte durch Erwärmen auf eine passend gewählte Temperatur, die etwa 20° bis 30° unter dem Schmelzpunkt der betreffenden Substanz liegt, die Kristallisationsgeschwindigkeit so gesteigert werden, daß in 10—30 Minuten so viel Substanz kristallinisch wurde, wie bei Zimmertemperatur in mehreren Wochen.[1]).

1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol hat in viel geringerem Maße, als die in Stellung 4 alkylierten höheren Homologen die Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Man kann es daher ohne Schwierigkeit aus saurer Lösung auch mit recht stark verdünnter Alkalilauge ausfällen.

1,0 g 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol braucht zur klaren Lösung etwa 50 ccm siedendes Wasser; beim Erkalten der Lösung kristallisiert etwa 0,78 g in Form derber Prismen oder Tafeln wieder aus. Aus sehr konzentrierten und mit der nötigen Vorsicht bereiteten Lösungen scheidet sich das Aminopyrazol zunächst ölig aus, welches oft erst nach dem Einimpfen eines Kristallsplitters kristallisiert; hierbei kann man beobachten, daß, ähnlich wie bei analogen Hydrozimtsäurelösungen, die vorher mit dem Öl im Gleichgewicht befindliche wäßrige Lösung sich jetzt bei ungeänderter Temperatur stark übersättigt in bezug auf die kristallisierte Substanz erweist, denn alsbald nach der Impfung beginnt auch die wäßrige Lösung Kristalle abzuscheiden. 1,0 g 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol löst sich in etwa 20 ccm siedendem Äther oder in etwa 2 ccm siedendem Benzol.

0,1648 g Substanz gaben 36,20 ccm N bei 23,0° und 744,0 mm.
0,1594 g Substanz gaben 35,00 ccm N bei 23,0° und 746,0 mm.

[1]) Vergl. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig, J. A. Barth, 1903, S. 131—161.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3$:	Gefunden:	
N	24,3	24,1	24,2 %

Weder mit verdünnter, noch mit konzentrierter Salzsäure gibt das Aminopyrazol irgend eine Färbung. Michaelis erwähnt[1]), daß konzentrierte Salzsäure das Aminopyrazol nicht einmal bei 150°—160° zersetzt; auch ich habe nach dreistündigem Erhitzen des Aminopyrazols mit überschüssiger, normaler Salzsäure in dieser Lösung mittels der recht empfindlichen Platinsalmiakmethode[2]) kein Ammoniak nachweisen können. Auch bei mehrstündigem Kochen mit 1,95-fach normaler Kalilauge entwickelte das Aminopyrazol kein Ammoniak (Prüfung mit Lackmuspapier).

Zur Identifizierung des 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazols eignet sich das unten genauer beschriebene, höchst merkwürdige Isonitrosoderivat (Oximimid) und das von Michaelis für diese Zwecke vorgeschlagene Azobenzolderivat.

Löst man ein Gemenge von 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol und Natriumnitrit in kalter konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht unter Gasentwicklung eine zitronengelbe Lösung; beim gelinden Erwärmen wird die Gasentwicklung sehr lebhaft (anscheinend nur wenig oder kein Stickoxyd), und die Lösung färbt sich tief orangerot. In dieser Lösung ist eine in Alkalien und verdünnten Säuren unlösliche gelbe Substanz enthalten, die vielleicht in irgend einer Beziehung zu dem unten beschriebenen „gelben Nebenprodukt“ (1-Phenyl-3-methyl-5-iminopyrazolchinon-4,5 ?) steht.

Chlorhydrat des 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazols.

Michaelis hat dieses Salz (kristallwasserfrei) durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung der Base gewonnen. Dampft man jedoch eine Lösung des Aminopyrazols in verdünnter, wäßriger Salzsäure auf dem Dampfbad bis zur beginnenden Kristallisation ein und läßt dann erkalten, oder kristallisiert man das Aminopyrazolchlorhydrat aus siedender verdünnter Salzsäure[3]) um (etwa 1,5—2,0 ccm ca. 6fach

---

[1]) Ann. Chem. 339, 139 (1905).

[2]) Dies. Journ. 71, 318 (1905).

[3]) Häufig muß man die Kristallisation durch Impfung einleiten.

norm. HCl auf 1 g Salz), so erhält man nicht das von Michaelis beschriebene Salz, sondern ein in schönen, langen, weißen Nadeln kristallisierendes Salz von anderen Eigenschaften. Diese Nadeln werden meist zwischen 55° und 65° weich und schmelzen sehr unscharf zwischen 65° und 80°; zwischen 95° und 115° wird die Schmelze klar; bei 115° bis 120° zeigt sich lebhafte Gasentwicklung; zwischen 125° und 130° wird die Schmelze wieder fest und schmilzt dann zum zweitenmal recht scharf zwischen 192° und 200°. Beim Trocknen des Salzes im Toluolbade bildete sich an den kupfernen Wandungen desselben ein grüner Überzug (zweifellos Kupferchlorid). Der Gewichtsverlust schwankt von Fall zu Fall außerordentlich stark (auch beim Trocknen des Salzes im Exsikkator). Alle diese Erscheinungen zeigen unzweideutig, daß das aus verdünnter Salzsäure umkristallisierte Salz Kristallwasser und Chlorwasserstoff sehr lose gebunden enthält. Infolge der nur sehr lockeren Bindung dieser Bestandteile scheint es unmöglich zu sein, ein kristallwasserhaltiges Salz von konstanter Zusammensetzung darzustellen. Zu den folgenden Analysen wurde die betreffende Salzprobe entweder in einem mit Kali beschickten Exsikkator (I) oder auf Ton an der Zimmerluft (II) nur gerade so lange getrocknet, bis die Kristallfragmente nicht mehr aneinander klebten. Dann wurden unmittelbar hintereinander die für die Analysen bestimmten Substanzproben abgewogen und analysiert. Die Chlorbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß die Lösung des Aminopyrazolchlorhydrates mit Silbernitrat entweder ohne Zusatz von freier Salpetersäure oder unter Zusatz von möglichst stickoxydfreier[1]), verdünnter Salpetersäure gefällt wurde. Verwendet man stickoxydhaltige Salpetersäure, so färbt sich die Lösung gelb oder es entsteht sogar ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag, dessen Trennung vom Chlorsilber Schwierigkeiten bereitet. Die Zusammensetzung der I. Salzprobe stimmt ungefähr auf die Formel $C_{10}H_{11}N_3 + 1{,}4\ HCl + 2{,}5\ H_2O$, die der II. auf die Formel $C_{10}H_{11}N_3 + 1{,}5\ HCl + 3\,H_2O$.

[1]) Erwärmung mit Harnstoff scheint die Salpetersäure genügend von Stickoxyden zu befreien.

I. 0,1669 g Substanz gaben 23,3 ccm N bei 22° und 756 mm.
0,1998 g Substanz gaben 0,1489 g AgCl.
II. 0,1689 g Substanz gaben 21,84 ccm N bei 19,8° und 766,5 mm.
0,3081 g Substanz gaben 0,2338 g AgCl.
3,4999 g Substanz verloren beim 5stündigen Trocknen im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz 0,8955 g.

	Berechnet	Gefunden:
	für $C_{10}H_{11}N_3 + 1{,}4\,HCl + 2{,}5\,H_2O$:	(I)
N	15,6	15,7 %
Cl	18,4	18,5 „
	für $C_{10}H_{11}N_3 + 1{,}5\,HCl + 3\,H_2O$:	(II)
N	14,9	14,9 %
Cl	18,9	18,8 „
Gewichtsverlust[1])	25,6	25,6 „

Dieses kristallwasserhaltige Salz verliert im Exsikkator über Ätzkali schnell seine Kristallform und seinen Glanz, ist meist schon nach 2 Tagen gewichtskonstant und zeigt den Schmelzpunkt des kristallwasserfreien Monochlorhydrats (199° bis 200°).

Analysen des kristallwasserfreien Salzes.

0,1450 g Substanz gaben 25,60 ccm N bei 20,5° und 760,0 mm.
0,4686 g Substanz gaben 0,3178 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_3Cl$:	Gefunden:
N	20,1	20,1 %
Cl	16,9	17,0 „

Dieses kristallwasserfreie Salz ist identisch mit dem von Michaelis dargestellten Salze.

Platindoppelsalze des 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazols.

Michaelis beschreibt ein Salz von der normalen Zusammensetzung $(C_{10}H_{11}N_3 + HCl)_2 + PtCl_4$, welches in feinen, rotgelben Nadeln vom Schmelzp. 169° kristallisiert. Ich habe drei Platinsalze nachgewiesen: ein bei Zimmertemperatur labiles, in langen, schmalen, büschelig zusammengewachsenen, gelben Blättchen kristallisierendes, welches sich in seiner Mutterlauge in ein bei Zimmertemperatur stabileres um-

[1]) Als Gewichtsverlust wird hier die Abgabe von 0,5 Mol. HCl + 3 Mol. H_2O in Rechnung gestellt, denn das getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{11}N_3 + HCl$.

wandelt. Letzteres bildet derbprismatische, orangerote Kristalle von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{11}N_3 + HCl)_2 + PtCl_4 + H_2O$; das Kristallwasser entweicht nicht oder nur sehr langsam im Exsikkator, schnell hingegen im Toluolbad; hierbei bleibt ein Salz von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{11}N_3 + HCl)_2 + PtCl_4$ zurück.

4,00 g 10prozent. Platinchloridlösung (1,19 M-M) wurde zu einer Lösung von 0,42 g kristallwasserfreiem Aminopyrazolchlorhydrat (2,00 M-M) in 2,0 ccm etwa 3fach normaler Salzsäure gegeben. Binnen kurzem erstarrte die ganze Masse zu einem dicken Kristallbrei der labilen Nadeln; das Becherglas konnte umgedreht werden, ohne daß etwas auslief. Im Laufe eines Tages verwandelten sich die labilen Nadeln in die stabilen Prismen; Ausbeute an letzteren 0,47 g = 61 % der Theorie. Bei einem anderen Versuche wurde der Platinchloridüberschuß noch etwas reichlicher bemessen: 12,00 g 10prozentige Platinchloridlösung (3,56 M-M), 0,84 g kristallwasserfreies Aminopyrazolchlorhydrat (4,0 M-M), 4,0 ccm etwa 3,0fach normale Salzsäure. Bei diesem Versuch kristallisierte sofort das stabile Salz aus; Ausbeute: 1,28 g = 83 % der Theorie. Dieses bei Zimmertemperatur stabile Salz schmilzt bei 176°—178° und wird unmittelbar nach dem Schmelzen infolge heftiger Gasentwicklung im Schmelzpunktröhrchen emporgetrieben.

Bringt man eine Probe des stabilen Salzes in das auf 135° oder 150° vorgewärmte Bad, so schmilzt es sofort, aber nicht vollständig unter deutlicher Gasentwicklung; wird langsam weiter erwärmt, so wird das Salz anscheinend wieder trocken und schmilzt bei 176° zum zweiten Male unter Aufschäumen. Zur Analyse wurde das Salz im nicht evakuierten Exsikkator über Kali und Schwefelsäure getrocknet; nach drei Tagen war es gewichtskonstant.

1. 0,3186 g Substanz gaben 0,0800 g Pt.
2. 0,3054 g Substanz gaben 0,0767 g Pt.
3. 0,3053 g Substanz gaben 0,0769 g Pt.
4. 0,3840 g Substanz verloren bei 3½ stündigem Trocknen im Toluolbad 0,0091 g, bei weiterem dreistündigem Trocknen im Toluolbad noch 0,0001 g, in Summa also 0,0092 g H_2O; beim Glühen hinterblieben 0,0966 g Pt.

5. 0,3999 g Substanz verloren bei dreistündigem Trocknen im Toluolbad 0,0097 g, bei weiterem zweistündigem Trocknen im Toluolbad nichts mehr; beim Glühen hinterblieben 0,1005 g Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_{11}N_3 + HCl)_2 + PtCl_4 + H_2O$:
Pt 25,17 %, H_2O 2,33 %.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.
Pt	25,11	25,12	25,19	25,16	25,13 %
H_2O	—	—	—	2,40	2,43 „.

Für das kristallwasserfreie Salz ergibt sich der Platingehalt zu 25,77 %. Das zu den oben mitgeteilten Analysen verwendete Material war fünf verschiedenen, nach demselben Verfahren dargestellten Salzproben entnommen. Das fein pulverisierte und dann im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Platinsalz schmilzt bei 175°—177° unter Aufschäumen; bringt man eine Substanzprobe in das auf 130° oder 170° vorgewärmte Bad, so verändert es sich im Gegensatz zu dem kristallwasserhaltigen Salze nicht.

0,3827 g Substanz gaben 0,0988 g Pt.
0,3911 g Substanz gaben 0,1007 g Pt.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}N_3 + HCl)_2 + PtCl_4$:	Gefunden:	
Pt	25,77	25,82	25,75 %.

Nach der Beschreibung der Darstellung des Platinsalzes möchte ich glauben, daß Michaelis das stabile, kristallwasserhaltige Salz in Händen hatte, obwohl die Analyse besser auf das kristallwasserfreie Salz stimmt; doch sind die Differenzen in der Zusammensetzung der beiden Salze nur gering.

Kristallwasserhaltige Platindoppelsalze sind schon häufiger beschrieben worden. Es scheint, daß heterocyklische Verbindungen mit Stickstoffatomen im Ring und namentlich Pyrazolderivate besonders häufig kristallwasserhaltige Platindoppelsalze liefern, wie folgende Zusammenstellung zeigt, die jedoch durchaus keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt: 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon[1]), Antipyrin[2]), 1-Phenyl-2-methyl-3-äthyl-

[1]) Knorr, Ann. Chem. 238, 152 (1887).
[2]) Knorr, daselbst, S. 204.

4-methylpyrazolon[1]), Pyrazol[2]), 1-Phenyl-3-methylpyrazol[3]), 2,3-Diaminochinoxalin[4]), α-Coniin[5]), Isoconiin[6]), ψ-Tropin[7]), β-Amino-$\alpha\alpha'$-tetramethylpyrrolidin[8]), $\alpha\alpha'$-Tetramethylprrolin[8]).

Bei der oben beschriebenen Darstellung des Platindoppelsalzes des 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazols kristallisierte zunächst gelegentlich nur das labile Salz aus, bei anderen Versuchen sogleich das stabile, manchmal sogar beide gleichzeitig. Die Umwandlung der labilen, dünnen, langen, schmalen Blättchen in die derben, kompakten, tief orangegelb bis gelbbraun gefärbten, stabilen Prismen oder dicken Tafeln[9]) kann in der Mutterlauge in zwei verschiedenen, schon lange bekannten Arten erfolgen, nämlich durch Aufzehrung und durch Infektion, welche beide bereits früher, z. B. beim Benzamid[10]) beschrieben wurden. Bei der einen Umwandlungsart werden die Kristalle der labilen Form von denen der stabilen „par distance aufgefressen". Diese Umwandlung ist eine isotherme Umkristallisation. Im vorliegenden Falle konnten die für diese Art der Umwandlung sehr charakteristischen Corrosionserscheinungen an den labilen Blättern (Abrundung der Ecken usw.) bei 60facher Vergrößerung sehr schön beobachtet werden.

Die andere Art der Umwandlung, die Pseudomorphosenbildung, welche ich beim Benzamid nicht sicher und willkürlich reproduzieren konnte, kann hier beim Platindoppelsalz des 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol besonders gut beobachtet werden. Häufig beginnt die Pseudomorphosenbildung in einem

---

[1]) Emmerling u. Kristeller, Ber. 39, 2453 (1906).

[2]) Balbiano, Ber. 23, 1106 (1890).

[3]) Andreocci, Ber. 24, R. 648 u. 955; s. d. Hinweise auf viele andere kristallwasserhaltige Platindoppelsalze.

[4]) Bladin, Ber. 18, 673 (1885).

[5]) Wolffenstein, Ber. 27, 2617 (1894).

[6]) Ladenburg, Ber. 39, 2490 (1906).

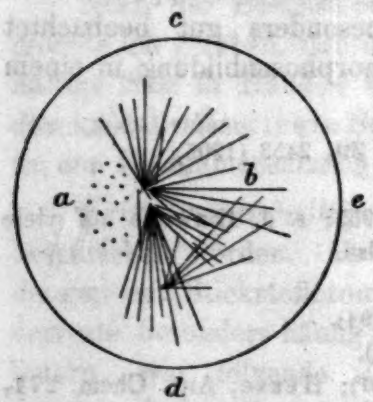
[7]) Liebermann, Ber. 24, 2341 (1891); Hesse, Ann. Chem. 271, 211 (1892); Willstätter, Ber. 29, 943 (1896).

[8]) Pauly, Ann. Chem. 322, 98, 103 (1902).

[9]) Die verschiedenen Platinsalze und die Umwandlung des labilen, in das stabile beobachtet man auch dann, wenn man bei der Darstellung keine Salzsäure zusetzt.

[10]) Dies. Journ. [2] 70, 309 (1904).

labilen langen Blättchen, entweder spontan oder vielleicht infolge direkter Berührung mit einem stabilen Prisma. Während das labile Blättchen ursprünglich vollkommen durchsichtig und frei von Sprüngen war, wird es nach erfolgter „Infektion" infolge der Bildung zahlloser feiner Sprünge oder Streifen, die senkrecht oder schräg zur Längsrichtung des Blättchens verlaufen, gestreift und fast undurchsichtig; die Grenze zwischen dem umgewandelten und dem noch nicht umgewandelten Teil eines Blättchens ist vollkommen scharf und sehr leicht erkennbar; sie verschiebt sich mit einer Geschwindigkeit, die bei 60facher Vergrößerung bequem verfolgt werden kann. Erreicht die Pseudomorphosierung einen Punkt, wo ein zweites labiles Blättchen das sich umwandelnde berührt, so pflanzt sich häufig die Umwandlung von der Berührungsstelle aus auch auf das zweite Blättchen fort. Es wurde wiederholt vergebens versucht, die „Infektion" dadurch zustande zu bringen, daß ein Prisma der stabilen Form mit einem Platindraht oder einem sehr spitzen, dünnen Glasstab in das Büschel der labilen Blättchen hineingeschoben wurde; eine direkte Berührung scheint auf diese Weise nicht oder wenigstens nicht hinreichend sicher erreicht werden zu können. Dagegen konnte Infektion einfach und sicher, und zwar gleichzeitig an mehreren Stellen eines Präparates auf folgende Weise erzielt werden. Das Uhrglas wurde bei *c* und *d* mit zwei Fingern gehalten; bei *e* wurde mit einem Finger der anderen Hand leicht geklopft. Infolge der Erschütterungen wanderten die stabilen, derben Prismen *a* gegen die labilen Blättchen *b* hin und infizierten dieselben.



Da neben dieser Pseudomorphosierung meist auch die zuerst erwähnte isotherme Umkristallisation nebenher geht, bei welcher einige in der Nähe liegende, noch nicht umgewandelte Blättchen aufgezehrt werden, so wachsen die einzelnen Kristalllamellen der pseudomorphosierten Blättchen nachträglich weiter, so daß die letzteren allmählich das früher bereits erwähnte Aussehen von Kandisstangen annehmen.

Aber auch unabhängig von einer solchen nachträglichen Aufzehrung benachbarter labiler Blättchen par distance erscheint ein nachträgliches Wachstum der einzelnen Kristalllamellen nach vollendeter Pseudomorphose denkbar, weil nach bekannten Analogiefällen bei gleicher Temperatur die stabile Modifikation schwerer löslich ist, als die labile; mit anderen Worten: nach erfolgter Pseudomorphosierung muß sich noch ein kleiner Teil Substanz aus der Lösung auf der Pseudomorphose niederschlagen, und wird so vielleicht zur Ausbildung der hervorragenden Kristallecken beitragen können, die der Pseudomorphose das charakteristische Aussehen der Kandisstangen geben. Die labilen Blättchen konnten bisher noch nicht isoliert werden. Als einmal eine Probe der Blättchen mit der Mutterlauge auf Ton gegossen und dort getrocknet wurden, muß unbemerkt Umwandlung eingetreten sein, denn als mit diesem Salze eine frisch bereitete Lösung des Platinsalzes geimpft wurde, kristallisierte fast nur die stabile Modifikation und nur sehr wenig labiles Salz aus. Die mechanische Bearbeitung der Kristalle auf dem Tonteller scheint also die Umwandlung zu befördern.

Es ist möglich, aber nicht notwendig, daß das labile und das stabile Salz dieselbe Zusammensetzung haben. Bei Gleichheit der Zusammensetzung würde Dimorphismus vorliegen; doch ist auch der Fall denkbar, daß die beiden Salze sich hinsichtlich ihres Gehaltes an Base oder Salzsäure oder Platinchlorid oder Kristallwasser von einander unterscheiden.

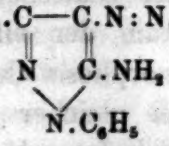
Dimorphismus ist bei Platindoppelsalzen bereits bekannt; als Beispiele führe ich das Platindoppelsalz des Tropans[1]) und das häufig beschriebene und sehr genau untersuchte Platindoppelsalz des Tropidins[2]) an; diese Doppelsalze sind frei von Kristallwasser.

---

[1]) Ladenburg, Ber. **16**, 1408 (1883); **20**, 1648 (1887); Willstätter u. Iglauer, Ber. **33**, 1175 (1900).

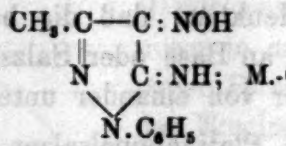
[2]) Ladenburg, Ber. **12**, 945 (1879); **13**, 252 (1880); Ann. Chem. **217**, 120 (1883); Einhorn, Ber. **23**, 1342 (1890); Willstätter und W. Müller, Ber. **31**, 2664 (1898); Willstätter, Ber. **34**, 142 (1901); Ann. Chem. **317**, 363 (1901); **326**, 21 (1903).

1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-aminopyrazol,



Darstellung (aus dem Aminopyrazol und Diazobenzolchlorid) nach Michaelis' Vorschrift[1]). Das Rohprodukt wurde aus siedendem Benzol umkristallisiert; Schmelzp. 140°; Ausbeute 58,7 % der theoretischen. Zur Darstellung des Chlorhydrats wurde 1 g Substanz in 35 ccm siedender, etwa 6fach normaler Salzsäure gelöst und hierzu etwas mehr als das gleiche Volumen konzentrierte (ca. 12fach normale) Salzsäure gegeben. Sehr bald schied sich das Chlorhydrat in kurzen, orangeroten Nädelchen ab; Ausbeute: 0,83 g; schmilzt bei 170° unter Gasentwicklung. Verreibt man das Chlorhydrat mit Natronlauge, so wird das citronengelbe 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-aminopyrazol vom Schmelzp. 140° regeneriert. Die oben beschriebene, etwas gewaltsame Behandlung mit heißer Salzsäure bewirkt also keine Umlagerung.

1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-iminopyrazolon oder 1-Phenyl-3-methyl-4-oximido-5-iminopyrazolchinon-4,5,



v. Walther hat diese Substanz durch Einwirkung gasformiger, salpetriger Säure auf die absolut alkoholische Lösung des Cyanacetonphenylhydrazons vom Schmelzpunkt 97° dargestellt.[2]) Michaelis[3]) hat dieselbe Substanz aus 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol (Schmelzp. 116°) und Amylnitrit in alkoholischer Lösung gewonnen, allerdings noch nicht im völlig reinen Zustande. Ich bin immer vom 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol ausgegangen; die Einwirkung der gasförmigen

[1]) Ann. Chem. 339, 145 (1905).
[2]) Dies. Journ. [2] 55, 140 (1897).
[3]) Ann. Chem. 339, 138 (1905).

salpetrigen Säure auf die alkoholische Lösung des Amins erfolgt fast ebenso glatt wie die Umsetzung des salzsauren Amins mit Natriumnitrit in wäßrig-salzsaurer Lösung. Für präparative Arbeiten eignet sich besonders die letztere Ausführungsform.

1. Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol in alkoholischer Lösung.

1,73 g 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol (10 M-M) wurden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und ein Strom von Stickoxyden, bereitet aus 2,5 g Arsentrioxyd (12,6 M-M) und 50 ccm verdünnter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,30, eingeleitet. Nachdem die letzten Arsentrioxydkörnchen in Lösung gegangen waren, wurde die blutrote alkoholische Lösung in 400 ccm einer verdünnten Natriumacetatlösung gegossen. Der hierbei sich abscheidende, rote, flockige Niederschlag wurde abfiltriert und im Vacuumexsikkator getrocknet. Dieses rohe Oximimid (0,73 g = 36,2% der theoretisch möglichen Menge) enthält eine oder mehrere Verunreinigungen; denn die benzolische Lösung dieses Rohproduktes sieht gelbgrün aus, die alkoholische in dünner Schicht gelb (in dicker Schicht dunkelrot). Schon beim ersten Umkristallisieren aus siedendem Alkohol fielen die für das Oximimid charakteristischen, roten Blättchen aus; aber erst nach dem zweiten Umkristallisieren aus Alkohol war die Substanz so rein, daß sie sich in Benzol mit rein himmelblauer Farbe löste. Ausbeute an reiner Substanz 0,36 g = 18% der theoretischen Menge. Die Substanz beginnt bei etwa 198° weich zu werden und schmilzt bei 200° ohne Gasentwickelung zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder zu einer karmoisinroten festen Masse erstarrt.

Die vom rohen Oximimid abfiltrierte, rote Natriumacetatlösung wurde ausgeäthert, bis die wäßrige Schicht farblos war; hierzu war zehnmaliges Ausäthern notwendig. Die erste ätherische Schicht war rein grün, die zweite blaugrün, die folgenden rein himmelblau, die letzte nahezu farblos. Auch diese Beobachtungen weisen auf eine gelbe oder braune Verunreinigung hin. Aus den ätherischen Lösungen konnten noch

0,71 g rohes Oximimid isoliert werden, so daß die Rohausbeute in Summa etwa 71% der theoretischen ist. Reinigung des Rohproduktes ähnlich wie oben.

Vielleicht kann man die Ausbeute verbessern und die Bildung der erwähnten Nebenprodukte dadurch zurückdrängen, daß man etwas weniger Stickoxyde einleitet.

2. Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol in verdünnter, wäßrig-salzsaurer Lösung.

Zunächst soll ein Versuch beschrieben werden, welcher zeigt, daß neben dem Oximimid etwas Diazoniumsalz entsteht. Zu einer im Kältegemisch gekühlten Lösung von 1,65 g 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol (1 Mol.) in 40 ccm 2,33-fach normaler Salzsäure (9,8 Mol.) wurden 2,0 ccm 4,76-fach normaler Natriumnitritlösung (1 Mol.) allmählich hinzugegeben. Die Aminopyrazollösung wurde sofort orangerot, später braun und undurchsichtig; zum Schluß trat geringe Gasentwickelung auf. Diese trübe Lösung wurde sofort in eine durch Kältemischung gekühlte Lösung von 5,45 g β-Naphtol (4 Mol.) in 200 ccm 1,05-fach normaler Natronlauge (22 Mol.) gegeben. Der Farbstoff schied sich in roten Flocken ab, die nach 36 Stunden abfiltriert und im Vacuumexsikkator getrocknet wurden. Ausbeute 0,39 g = 12% der theoretischen. Der rohe, rotbraune Farbstoff löst sich in kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit permanganatähnlicher Farbe. Zur Reinigung wurde der rohe Farbstoff aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Aus der dunkelroten Lösung schieden sich beim Erkalten mikroskopisch kleine, äußerst feine, hochrote, glänzende Nädelchen flockig ab.

1. 0,1000 g Substanz gaben 14,8 ccm N bei 17,0° und 751,2 mm.
2. 0,1548 g Substanz gaben 23,25 ccm N bei 17,3° und 760,0 mm.
3. 0,3042 g Substanz gaben 0,8147 g CO_2 und 0,1393 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}ON_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	73,1	—	—	73,0%
H	4,9	—	—	5,1 „
N	17,1	16,9	17,3	— „.

Der Farbstoff beginnt bei etwa 206° weich zu werden und schmilzt bei 209°—210° zu einer dunkel rotbraunen Flüssig-

keit ohne Gasentwickelung. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der reine Farbstoff mit tief fuchsinroter, permanganatähnlicher Farbe. In siedendem Wasser ist der Farbstoff nahezu vollkommen unlöslich; in verdünnter Natronlauge löst er sich beim Erwärmen zwar nicht sehr reichlich, aber doch deutlich erkennbar mit kräftig roter Farbe, wie ja auch das Benzolazo-β-naphtol in warmer Natronlauge etwas löslich ist.

Die alkalische Lösung, die vom rohen Farbstoff abfiltriert worden war, wurde mit Kohlendioxyd gesättigt, wobei das unveränderte β-Naphtol und das rohe Oximimid ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert und zur Entfernung des β-Naphtols zuerst mit kaltem Benzol und dann mit kaltem Alkohol geschüttelt.[1]) Das hierbei zurückbleibende, ziegelrote, feine Pulver wurde aus siedendem Benzol umkristallisiert (Farbe der klaren Lösung blaugrün). Beim Erkalten fielen schöne, glänzende, karmoisinrote, 4-, 6- oder 8-eckige Blättchen aus, die sich in Benzol mit himmelblauer Farbe lösen. Die Substanz beginnt bei 197° weich zu werden und schmilzt bei 201°—202° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer roten, festen Masse erstarrt. Ausbeute an reinem Oximimd 0,24 g = 12% der theoretischen Menge; bei einem anderen, ähnlichen Versuch betrug die Ausbeute 46% der theoretischen.

Als Beleg für eine in der Einleitung mitgeteilte Überlegung sei hier noch angeführt, daß reines Oximimid in verdünnter alkalischer Lösung mit β-Naphtol selbst bei mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur keine nachweisbare Menge des Azofarbstoffs lieferte; die Lösung bleibt fast vollkommen unverändert. Das Oximimid lagert sich also unter diesen Umständen nicht in eine Diazoverbindung um.

Zur Darstellung des 1-Phenyl-3-methyl-4-oximido-5-iminopyrazolchinons aus dem 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol wurde meist folgendermaßen verfahren. 16,80 g Aminopyrazol (1 Mol.) wurden in 300 ccm 5,73-fach normaler Salzsäure (17,7 Mol.) gelöst und die Lösung auf 0° abgekühlt, wobei sich das Chlor-

[1]) Rationeller wäre wohl Trennung mittels verdünnter, kalter Salzsäure gewesen.

hydrat in feinen, weißen Nadeln abschied. In diese Suspension wurde im Laufe einer Stunde allmählich 100 ccm einer 0,97-fach normalen Nitritlösung (1 Mol.) eingetragen, während die Temperatur auf + 5° bis + 10° gehalten wurde. Die Flüssigkeit färbte sich beim Zusatz der ersten Nitrittropfen orangegelb, später orangerot, schließlich dunkelrot. Die Menge des ungelösten Aminopyrazolchlorhydrats nahm allmählich ab; die letzten Nadeln verschwanden meist dann, wenn 60%—80% der gesamten Nitritmenge eingetragen worden war. Beim Zusatz der letzten 5 oder 10 ccm Nitritlösung wurde die vorher ganz klare, dunkelrote Lösung trübe infolge Abscheidung eines citronengelben Nebenproduktes, welches später besprochen wird; meist begann in diesem Stadium eine geringe Gasentwickelung (Schaumbildung). Nach beendigter Nitrosierung wurden meist 1000—1600 ccm Wasser zugesetzt, da hierdurch die Abscheidung des gelben Nebenproduktes vervollständigt wird. Dann wurde filtriert, das gelbe Nebenprodukt auf dem Faltenfilter mit möglichst wenig kaltem Wasser ausgewaschen und im Vacuumexsikkator getrocknet. Filtrat und Waschwasser wurde mit einer Lösung von ca. 400 g kristallisiertem Natriumacetat (30 Mol.) in 600 ccm Wasser versetzt, wodurch das in der klaren, roten Lösung enthaltene Oximimid als fleischfarbener bis hellterracottafarbener Niederschlag gefällt wird.

Es empfiehlt sich, das ausgeschiedene Oximimid schon nach etwa 20 Minuten abzufiltrieren, da späterhin eine geringe Menge eines dunkel- bis schwarzbraunen Niederschlages sich abzuscheiden beginnt. Das abfiltrierte Oximimid wird auf der Nutsche ausgewaschen, abgepreßt und im Vacuumexsikkator getrocknet. Ausbeute an rohem Oximimid 76%—84% der theoretischen. Dieses Rohprodukt ist ein unansehnliches, meist kakaofarbenes Pulver, welches bei etwa 190°—192° weich zu werden beginnt und nicht ganz scharf zwischen 195° und 197° zu einer dunkeln, meist undurchsichtigen Flüssigkeit schmilzt. Die Lösung in heißem Benzol oder Chloroform ist häufig rot bis rotbraun. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt entweder aus siedendem Alkohol oder Chloroform umkristallisiert. Es wurde verwendet: 13 bis 21 ccm siedender absoluter Alkohol oder 22 bis 28 ccm siedendes Chloroform

für 1 g Rohprodukt. Beim Erkalten kristallisierte aus der alkoholischen Lösung etwa 67%—69% des Rohproduktes, aus der Chloroformlösung meist 55%—67% wieder aus. Durch Eindampfen kann man aus dem Filtrat noch ziemlich viel, ebenfalls recht reine Substanz isolieren. Bei einem Versuche wurde nicht das Rohprodukt gewogen, sondern das aus Alkohol umkristallisierte, schon sehr reine Oximimid; es wurde so 67% derjenigen Oximimidmenge gewonnen, die der Theorie nach aus der angewandten Aminopyrazolmenge entstehen kann.

1. 0,1334 g Substanz gaben 32,6 ccm N bei 18,0° und 748,2 mm.
2. 0,1573 g Substanz gaben 38,48 ccm N bei 18,9° und 750,1 mm.
3. 0,1520 g Substanz gaben 36,85 ccm N bei 19,4° und 763,5 mm.
4. 0,3345 g Substanz gaben 0,7268 g CO_2 und 0,1255 g H_2O.
5. 0,2753 g Substanz gaben 0,5988 g CO_2 und 0,1183 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}ON_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.
C	59,35	—	—	—	59,3	59,3 %
H	4,98	—	—	—	4,2	4,8 „
N	27,78	27,6	27,6	27,8	—	— „

Die Substanz schmilzt im Schiffchen zunächst zu einer fast schwarzen Flüssigkeit, die alsbald trotz vorsichtigen Erwärmens äußerst heftig und stürmisch unter Gasentwickelung aufschäumt. Die Substanz ist nach meinen Erfahrungen durchaus nicht schwer verbrennbar.

0,1180 g Substanz erniedrigte den Erstarrungspunkt von 24,70 g Eisessig um 0,0965°; 0,2306 g Substanz um 0,2130°.

Berechnet für $C_{10}H_{10}ON_4$:	Gefunden:	
M = 202,2	185	171.

Das reine Oximimid beginnt bei 196°—197° weich zu werden und schmilzt bei 199°-200° zu einer in dünner Schicht dunkelgrünen Flüssigkeit, die zu einer purpurroten, festen Masse erstarrt, wenn man sie möglichst bald nach dem Schmelzen schnell wieder erkalten läßt. Aus heißer Benzollösung scheidet es sich, wie bereits erwähnt, in herrlichen, glänzenden, 4-, 6- oder 8-seitigen, leuchtend roten Blättchen aus, während in alkoholischer Lösung meist lange, schmale, rechteckige, mehr violettrot gefärbte Blättchen entstehen, die unter dem Mikroskop eine Streifung parallel zur längeren Kante zeigen. Schnell und feinkörnig abgeschiedenes oder feinst pulverisiertes Material sieht oft auffallend hellrot aus.

Ist schon die Farbe der Substanz im kristallisierten und im geschmolzenen Zustande sehr auffällig, so sind die Farben der Lösungen geradezu wunderbar und höchst überraschend. Man traut seinen Augen nicht, wenn man diese hochroten Blättchen oder Nadeln aus gelben, orangeroten, smaragdgrünen, himmelblauen, violetten oder violettroten Lösungen auskristallisieren sieht. Verdünnte alkoholische Lösungen sind rosa, heißgesättigte rot mit violettem Stich; heißgesättigte benzolische Lösungen zeigen die Farbe einer gesättigten wäßrigen Kupfersulfatlösung; Toluol- und Xylollösungen sind fast genau so, vielleicht etwas tiefer gefärbt; Äther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff färben sich infolge ihres geringenen Lösungsvermögens nur himmelblau, während Ligroin und Petroläther fast gar nichts aufnehmen. Die Lösungen in Aceton, Essigester und Chloroform sind besonders schön gefärbt; ihre Nuance ist noch tiefer blau, als die der Benzollösungen, bei genügender Schichtdicke und Konzentration deutlich violettstichig. Besonders auffällig ist diese Erscheinung bei Chloroformlösungen; in dünner Schicht ist eine solche Lösung himmelblau, in dickerer Schicht violettrot bis dunkelrot.[1]) In verdünnter, kalter Natronlauge, wäßrigem Ammoniak oder Salzsäure und in Eisessig löst sich das Oximimid mit goldgelber bis orangeroter Farbe auf. Leider scheint es ausgeschlossen oder wenigstens recht schwierig zu sein, Molekulargewichtsbestimmungen der blauen Lösungen auszuführen; so erforderte z. B. 1,00 g reines Oximimid zur klaren Lösung 93—94 ccm siedendes Benzol (nach einer anderen Bestimmung sogar 105 ccm), und beim Erkalten auf Zimmertemperatur schied sich 0,96 g Substanz wieder aus (bei einem anderen Versuche 0,82 g). Die Löslichkeit ist in der Kälte also außerordentlich gering. Zum Vergleich sei angeführt, daß 100 g Eisessig bei der Erstarrungstemperatur mehr als 1,0 g und weniger als 2,0 g Oximimid lösen. In der siedend heißen, benzolischen Lösung scheint das Oximimid sich langsam zu zersetzen; eine nach einstündigem Sieden erkaltende Lösung war nicht blau, sondern intensiv smaragdgrün, während eine aus derselben Substanzprobe bereitete, aber nur ganz

[1]) 1,0 g Oximimid löst sich in 20—30 ccm siedendem Chloroform; beim Erkalten kristallisieren 0,65—0,70 g wieder aus.

kurze Zeit gekochte Vergleichslösung in gleicher Schichtdicke blau war. Die Ursache der Farbenveränderung scheint die Bildung einer braunen oder gelben Substanz zu sein, die indessen offenbar nicht 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon ist. Es sei hier darauf hingewiesen, daß nicht nur bei der Darstellung und bei der Reinigung des Oximimids, sondern auch bei Reduktions- und bei Oxydationsprozessen der verschiedensten Art aus dieser Substanz sehr häufig gelbe Nebenprodukte entstehen, die bisher noch nicht näher untersucht werden konnten.

v. Walther hat bereits konstatiert, daß das Oximimid sowohl sauere als auch basische Eigenschaften hat, daß es sich in verdünnter Alkalilauge (und in wäßrigem Ammoniak) eben so wie in verdünnter Salzsäure löst, aber nicht in verdünnter Essigsäure; man fällt es daher aus alkalischer Lösung mittels Essigsäure, aus mineralsaurer mittels Natriumacetat oder Soda[1]) aus. Die basischen und saueren Eigenschaften sind indessen nicht allzu stark ausgeprägt; die sauren und die alkalischen Lösungen zeigen daher unter Umständen beträchtliche Hydrolyse, die man daran erkennt, daß Äther oder Benzol sich beim Schütteln mit der goldgelben, wäßrigen Lösung durch Aufnahme einer kleinen Menge Oximimid himmelblau färbt. Diese Hydrolyse ist praktisch null, wenn die Konzentration des freien Alkalis oder der freien Salzsäure etwa 2-fach normal und gleichzeitig die Oximimidkonzentration nicht zu groß (etwa 20- bis 30-mal kleiner) ist; bei größerer Konzentration der freien Säure bezw. des freien Alkalis kann natürlich auch die Oximimidkonzentration wesentlich größer sein, ohne daß sich der Äther in Berührung mit dieser Oximimidlösung färbt.

Das Verhalten des Oximimids gegen Säuren und Alkalien ermöglicht häufig eine sichere und bequeme Unterscheidung und Trennung vom 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitrosopyrazolon. Letzteres löst sich, wie bereits Knorr[2]) angegeben hat, in Alkalilaugen leicht, in verdünnten Mineralsäuren nur wenig; es kann nicht aus alkalischer, wohl aber leicht und schnell aus saurer Lösung mit Äther ausgeschüttelt werden. Hierbei ent-

[1]) Michaelis, Ann. Chem. 339, 138 (1905).
[2]) Ann. Chem. 238, 186 (1887).

färbt sich die wäßrig-salzsaure Lösung vollkommen, während die ätherische goldgelb wird. Zur Trennung des Oximimids vom Knorrschen Isonitrosopyrazolon säuert man daher unter Kühlung zunächst die alkalische Lösung mit einem hinreichenden Salzsäureüberschuß an, und schüttelt so lange mit Äther aus, bis der Äther farblos bleibt; bleibt hierbei die wäßrige Lösung gold- oder orangegelb, so deutet dies auf Anwesenheit von Oximimid, welches durch Zusatz eines hinreichenden Überschusses an kristallisiertem Natriumacetat in Freiheit gesetzt wird. Größere Mengen des Oximimids kristallisieren als fleischfarbener Niederschlag aus, geringere Mengen färben die wäßrige Lösung rosa; schüttelt man nun mit Äther oder Benzol aus, so wird die wäßrige Lösung farblos, das organische Lösungsmittel grünblau oder blau. Diese grünstichige Nuance der ätherischen Schicht hat gelegentlich ihren Grund in sehr kleinen, gelblichen Wassertröpfchen, die sich nur äußerst langsam absetzen. Hebert man eine solche ätherische Schicht mit der Kapillarpipette in ein trockenes Reagensglas, läßt etwa 1 Stunde lang stehen, und pipettiert sie dann in ein zweites Reagensglas, so erscheint nun die ätherische Schicht rein himmelblau, während im ersten Reagensglas ein dünner Überzug goldgelber Wassertröpfchen zu erkennen ist. Bei dieser Trennung des Isonitrosopyrazolons vom Oximimid empfiehlt es sich, immer in etwa 3-fach normal saurer bezw. alkalischer Lösung zu arbeiten, da bei Verwendung verdünnterer Lösungen infolge der oben erwähnten Hydrolyse leicht Irrtümer entstehen können. Dieses Trennungsverfahren leistete besonders bei den folgenden Versuchen gute Dienste.

Die bereits von v. Walther beobachtete Umwandlung des Oximimids in das Knorrsche Isonitrosopyrazolon erfolgt auffallend leicht. 0,505 g Oximimid (1 Mol.) wurde mit 20 ccm ca. 3-fach normaler Salzsäure (24 Mol.) am Rückflußkühler gekocht. Nach 15 Minuten begann die Abscheidung des Isonitrosopyrazolons (dunkelrote Öltropfen). Nach insgesamt $1^1/_2$ stündigem Kochen war die Umwandlung noch nicht ganz vollendet, wohl aber nach $2^1/_2$ stündigem Kochen. Bei einem anderen Versuche wurden auf 1 Molekül Oximimid etwa 12 Moleküle Salzsäure in etwa normaler Lösung angewandt. Nach 1-stündigem Kochen war in der Lösung nur noch ganz

wenig unverändertes Ausgangsmaterial enthalten. Ausbeute an Isonitrosopyrazolon (Rohprodukt vom Smp. 140°—150°) 70—90% der theoretischen.

Dieselbe Umwandlung erleidet das Oximimid ebenso leicht oder noch leichter in siedender verdünnter Alkalilauge. Schon bei 1—2 Minuten lang andauerndem Kochen mit etwa 3-fach normaler Natronlauge im Reagensglas kann man Ammoniakentwickelung beobachten. 1,01 g Oximimid (1 Mol.) wurde mit 30 ccm etwa 1,95-fach normaler Natronlauge (11,7 Mol.) am Rückflußkühler gekocht. Nach 25 Minuten enthielt die Lösung noch etwas unverändertes Ausgangsmaterial, nach insgesamt 60 Minuten jedoch nicht mehr. Aus der alkalischen Lösung konnte 96% der theoretischen Menge an rohem Isonitrosopyrazolon vom Schmelzpunkt 146°—150° isoliert werden. Diese Versuche zeigen, daß man bei der oben beschriebenen Trennung des Isonitrosopyrazolons vom Oximimid immer bei Zimmertemperatur arbeiten, und beim Säure- und Alkalizusatz für die nötige Kühlung sorgen muß.

Die leicht und glatt verlaufende Verseifung des Oximimids zum Isonitrosopyrazolon legt den Versuch nahe, umgekehrt aus Isonitrosopyrazolon und Ammoniak das Oximimid darzustellen; einige in dieser Richtung unternommene Versuche (Erwärmen mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak im Einschmelzrohr auf 95° und auf 135°) führten aber noch nicht zu dem erhofften Erfolg. Das Verfahren von O. Fischer und Hepp[1]) (Erhitzen mit Ammoniumchlorid, -acetat und -carbonat) habe ich noch nicht versucht.

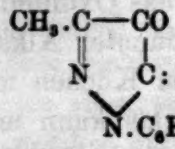
Die v. Walthersche Beobachtung, daß das Oximimid die Liebermannsche Reaktion nicht zeigt, fand ich bestätigt.

Betreffs Einwirkung reduzierender und oxydierender Mittel auf das Oximimid s. 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol, 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-aminopyrazol und 1-Phenyl-3-methyl-4,5-pyrazolchinondioximanhydrid.

---

[1]) Ber. 20, 2474 (1887).

Gelbes Nebenprodukt, gewonnen bei der Einwirkung salpetriger Säure auf 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol; 1-Phenyl-3-methyl-5-iminopyrazolchinon-4,5 (?)



M.-G. = 187,2.

Nach v. Walthers Angaben[1]) entsteht bei der Einwirkung salpetriger Säure auf 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol ein gelbes Nebenprodukt, welches identisch ist mit Knorrs 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon; ich halte die Entstehung dieser Substanz sehr wohl für möglich, wenn man in sehr stark saurer Lösung arbeitet oder nachträglich kocht. Unter denjenigen Bedingungen jedoch, unter denen ich salpetrige Säure auf das Aminopyrazol habe einwirken lassen, entstand in geringer und wechselnder Menge immer ein ganz anderes, citronengelbes Nebenprodukt, welches sicher nicht identisch mit Knorrs Isonitrosopyrazolon ist. Die Isolierung dieser Substanz ist bereits bei der Beschreibung der Darstellung des 1-Phenyl-3-methyl-4-oximido-5-iminopyrazolchinon-4,5 erwähnt worden. Es scheint, daß umsomehr gelbes Nebenprodukt entstand, je ärmer die Lösung an freier Salzsäure war; meist betrug die Menge dieses Nebenproduktes 1,5—2,5 % der Menge des angewandten Aminopyrazols, doch kamen auch Fälle vor, wo nur 0,7 % oder aber 10,9 % isoliert wurden. Der unscharfe und niedrige Schmelzp. (118°—125°) und die braune Farbe des Rohproduktes verrieten bei den großen Ausbeuten die Anwesenheit von Verunreinigungen; entstand jedoch nur wenig Nebenprodukt, so war es meist citronengelb, ähnlich wie frisch gefälltes Diazoamidobenzol, und schmolz bei 128° bis 131°. Diese Substanz löste sich sehr leicht in kaltem Benzol und ließ sich aus siedendem Alkohol oder siedendem Eisessig gut umkristallisieren. Zur Analyse wurde daher zunächst dreimal hintereinander aus siedendem Alkohol und dann zum Schluß noch einmal aus siedendem Ligroin umkristallisiert. Während die alkoholische Lösung des Roh-

[1]) Dies. Journ. [2] 55, 140, 141, 144 (1897).

produktes meist braun oder dunkelrot aussah, war die der reinsten Substanzprobe viel heller (hellbraungelb); die Ligroinlösung war gelb. Mit fortschreitender Reinigung wurde auch die Farbe der kristallisierten Substanz (Nadelbüschel) immer leuchtender citronengelb. Der Schmelzpunkt stieg schnell auf 133°—134° und blieb hier stehen.

Die Substanz enthielt nach dem ersten Umkristallisieren 62,6 % C, 4,6 % H und 22,0 bzw. 22,1 % N. Die reinsten Substanzproben lieferten folgende Werte.

1. 0,1468 g Substanz gaben 29,25 ccm N bei 19,2° und 740,8 mm.
   0,3179 g Substanz gaben 0,7409 g CO_2 und 0,1280 g H_2O.
2. 0,1601 g Substanz gaben 30,91 ccm N bei 16,4° und 759,8 mm.
   0,2570 g Substanz gaben 0,5969 g CO_2 und 0,1040 g H_2O.
3. 0,1791 g Substanz gaben 32,91 ccm N bei 8,4° und 772,4 mm.
   0,3789 g Substanz gaben 0,8867 g CO_2 und 0,1528 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_9ON_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	64,11	63,56	63,34	63,83 %
H	4,85	4,50	4,53	4,51 „
N	22,50	22,18	22,35	22,41 „.

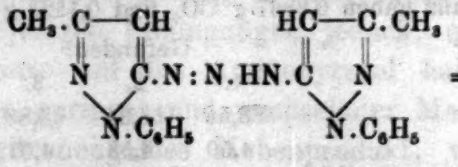
Zur 1. Analyse war die Substanz zweimal hintereinander aus siedendem Alkohol umkristallisiert, zur 2. und 3. Analyse dann noch einmal aus Alkohol und einmal aus Ligroin. Die Zusammensetzung scheint sich hierbei nicht mehr wesentlich zu ändern; dieselbe stimmt am besten überein mit der des Monoimids des 1-Phenyl-3-methylpyrazolchinons, $C_{10}H_9ON_3$ (s. Überschrift). Materialmangel machte der weiteren Reinigung und den Analysen ein Ende. Das 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon enthält 59,06 % C, 4,46 % H und 20,73 % N, schmilzt bei 157°, ist orangerot und löst sich sehr leicht mit orangeroter Farbe in verdünnter, wäßriger Natronlauge, ist also zweifellos grundverschieden von der hier beschriebenen citronengelben Substanz. Dieselbe (dünne Nadeln) schmilzt bei 134° zu einer orangeroten Flüssigkeit ohne Gasentwicklung; 1,00 g erfordert zur klaren Lösung etwa 17 ccm siedenden 93 prozent. Alkohol oder 16 ccm siedendes Ligroin; beim Erkalten kristallisiert 0,85 g bis 0,94 g wieder aus.

In siedender, etwa dreifach normaler Natronlauge ist die Substanz unlöslich; bei 3 Minuten langem Kochen kann mit feuchtem Lackmuspapier an der Öffnung des Reagensglases

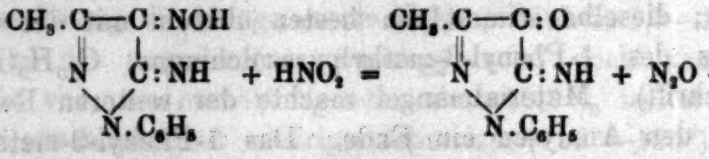
kein Ammoniak nachgewiesen werden. Setzt man zur Natronlauge etwas Alkohol, so geht zwar etwas Substanz in Lösung, denn die Lösung färbt sich citronengelb; Ammoniakentwicklung ist aber auch jetzt weder bei Zimmertemperatur, noch bei Siedehitze zu bemerken.

Die citronengelbe Substanz löst sich in kalter, konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure mit schöner, goldgelber Farbe auf; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein citronengelber, flockiger Niederschlag ab (wahrscheinlich das unveränderte Ausgangsmaterial). In kalter drei- oder sechsfach normaler Salzsäure löst sich die Substanz gar nicht, in der Siedehitze auch nicht, oder nur in minimaler Menge.

Auch die Formel eines Diazoamidopyrazols,



(Mol.-Gew. = 357,4) ist ausgeschlossen, denn dieselbe fordert 67,15 % C, 5,36 % H und 27,50 % N. Die Entstehung des in der Überschrift genannten 5-Monoimids des 1-Phenyl-3-methylpyrazolchinons aus dem 4-Oxim-5-imid desselben Chinons unter der Einwirkung der salpetrigen Säure,



ist ein Analogon der von Claisen und Manasse[1]) entdeckten und neuerdings z. B. von Harries[2]) verwendeten Reaktion:

$$R{:}NOH + HNO_2 = R{:}O + H_2O + N_2O.$$

Indessen muß hervorgehoben werden, daß es bisher noch nicht gelungen ist, durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die kalte, salzsaure Lösung des 1-Phenyl-3-methyl-4-oximido-5-iminopyrazolchinon-4,5 dieses „gelbe Nebenprodukt" darzustellen. Die Hauptmenge des Ausgangsmaterials blieb unverändert; aus der geringen Menge ausfallender Reaktions-

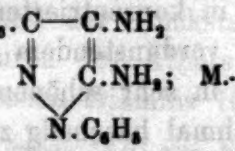
[1]) Ann. Chem. 274, 83 (1893).
[2]) Ber. 34, 1489 (1901).

produkte konnte bisher noch nicht das „gelbe Nebenprodukt" herausgearbeitet werden.

Mit der Chinonmonimidformel des „gelben Nebenproduktes" steht die anscheinend ziemlich große Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien nicht recht im Einklang. Zur Aufklärung der Konstitutionsfragen ist in erster Linie eine ergiebigere Darstellungsmethode erforderlich.

Zum Schluß möge noch erwähnt werden, daß bei der Aufarbeitung der letzten Mutterlaugen, welche beim Umkristallisieren des „gelben Nebenproduktes" übrig geblieben und der langsamen Verdunstung überlassen worden waren, ein Gemisch des gelben Nebenproduktes und sehr schön ausgebildeter roter Nadeln gewonnen wurde. Leider war die Menge dieser roten Nadeln so gering, daß sie nicht isoliert und untersucht werden konnten.

1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol[1]),



M.-G. = 188,3.

1-Phenyl-3-methyl-4-oximido-5-iminopyrazolchinon-4,5 wird durch Schwefelammonium in heißer, ammoniakalischer Lösung oder durch Zinkstaub in kalter, verdünnter salzsaurer Lösung leicht reduziert; offenbar entsteht in beiden Fällen das in der Überschrift genannte o-Diamin.

In eine Lösung von 4,04 g Oximimid (20 M-M) in 100 ccm 3-fach normaler Salzsäure wurde im Laufe von etwa 10 Minuten unter Umschwenken 4,00 g Zinkstaub (ca. 60 M-At.) eingetragen. Die ursprünglich intensiv orangerote Lösung wurde schnell heller, schließlich hell citronengelb und oft schon in einer Stunde farblos. Es scheint, daß dann, wenn die Lösung nur noch hellcitronengelb gefärbt ist, bereits die Gesamtmenge des Ausgangsmaterials verschwunden ist; möglicherweise rührt also diese Färbung von einem Zwischenprodukte her. Macht man die ganz entfärbte Lösung allmählich alkalisch, so fällt zunächst Zinkhydroxyd aus, geht dann wieder in Lösung, und

[1]) Vergl. Michaelis, Ann. Chem. 354, 109 (1907).

erst wenn die Lösung stark alkalisch ist, beginnt das Diamin als ölige, milchige Trübung auszufallen, die beim Kühlen mit fließendem Wasser sich schnell in ein Gewirr weißer, dünner Nädelchen verwandelt. Dieser Niederschlag wurde mit Äther aufgenommen und der Äther sofort im Erlenmeyerkolben abdestilliert. Es ist ratsam, vor dem Abdestillieren des Äthers die ätherische Lösung entweder gar nicht, oder nur kurze Zeit zu trocknen, weil sich sonst infolge Oxydation durch Luft die Lösung intensiv gold- bis orangegelb färbt. Das in der oben beschriebenen Art möglichst schnell isolierte Diamin bildet einen nur wenig gefärbten, schön kristallisierten Kuchen oder fast farblose, zu Drusen vereinigte, glänzende Nadeln, die gewöhnlich an einigen Stellen durch Oxydationsprodukte etwas bräunlich oder schwarzbraun gefärbt sind. Die Ausbeute ist der theoretischen fast gleich.

1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und wäßrigem Ammoniak, hingegen nicht allzuleicht in Äther; in konzentrierter Alkalilauge ist es natürlich unlöslich. Aus verdunstendem Äther kristallisiert die Base unter Umständen in sehr schönen, zentimeterlangen, farblosen Nadeln, die manchmal büschelig zusammengewachsen sind. Das Rohprodukt schmolz bei 106°—107°. Im trockenen Zustande scheint es bedeutend haltbarer zu sein, als im feuchten oder gelösten. Schon beim Ausäthern der stark alkalischen Lösung beginnt die Oxydation des Diamins durch den Luftsauerstoff, und zwar scheinen hierbei zwei verschiedene gelbgefärbte Substanzen zu entstehen, von denen die eine im Äther sich mit goldgelber Farbe löst, während das andere, unter diesen Umständen im Äther unlösliche Produkt die alkalische Lösung citronengelb färbt. Ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung werden von dem Diamin bei Zimmertemperatur sofort reduziert, das hierbei aus dem Diamin entstehende Oxydatiosprodukt löst sich in Äther mit brauner Farbe. Die nicht zu verdünnte Lösung des Diamins in kaltem Wasser färbt sich bei Zimmertemperatur offenbar infolge der Einwirkung des Luftsauerstoffs im Verlauf von etwa 15 Minuten citronengelb, und schon nach weiteren 10 Minuten beginnt ein flockiger, gelbbrauner Niederschlag auszufallen, der etwas dunkler als frischbereitetes Diazoamidobenzol aussieht.

Es wurde bereits erwähnt, daß man dasselbe Diaminopyrazol aus dem Oximimid durch Reduktion mittelst Schwefelammonium bereiten kann. Oximimid wird in siedend heiße, wäßrige Schwefelammoniumlösung in kleinen Portionen eingetragen; es geht schnell in Lösung und bald trübt sich die bisher klare Lösung gelblich (wahrscheinlich Schwefelabscheidung). Bei weiterem Oximimidzusatz wird schließlich ein Punkt erreicht, wo die letzte Portion Oximimid nicht mehr in Lösung gehen will. Durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium zur kochend heißen Suspension wird die Reduktion zu Ende geführt; man kühlt ab, filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab, trägt in das Filtrat gepulvertes Ätzkali ein und äthert aus. Das so bereitete Diamin erwies sich durch sein Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung usw. als identisch mit dem mittelst Zinkstaub und Salzsäure dargestellten Diamin. Zur Stickstoffbestimmung wurde ein Präparat in der Weise bereitet, daß die ätherische Lösung mit Kali getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuumexsikkator von den letzten Spuren des Äthers befreit wurde; Schmelzpunkt dieses hellbraunen Diamins 109°—110°.

0,2183 g Substanz gaben 56,07 ccm N bei 21,8° und 751,3 mm.

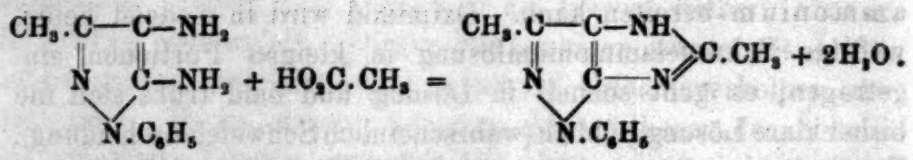
	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_4$:	Gefunden:
N	29,8	28,6 %.

Die analysierte Substanz war also offenbar noch nicht rein.

Die ammoniakalische Diaminlösung, welche man durch Reduktion des Oximimids mittelst Schwefelammonium erhält, wurde nach Entfernung des Schwefels in einer flachen Kristallisierschale bei Zimmertemperatur der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Hierbei schied sich im Laufe mehrerer Tage ein dicker, flockiger, orangegelber Niederschlag aus, der sich in Äther mit citronen- bis hellbraungelber Farbe löst; beim Eindampfen hinterläßt der Äther citronen- bis braungelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 246°—248°.

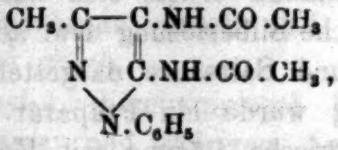
Es wurden nun einige Versuche ausgeführt in der Absicht, das durch Reduktion des Oximimids gewonnene Produkt als Diamin der Orthoreihe zu charakterisieren; hierzu wurde das durch Reduktion mittelst Zinkstaub und Salzsäure bereitete Diamin verwendet. Zunächst wurde versucht, durch

Kochen mit Eisessig eine sogenannte Anhydrobase darzustellen:



Diese Versuche führten nicht zum Ziele. Es entstand eine Substanz, die bei 12 mm bei 287°—291° überdestillierte, aber nicht kristallinisch, sondern amorph erstarrte, und trotz Anwendung der verschiedensten Mittel nicht kristallinisch wurde.

Ihr Stickstoffgehalt (23,7 %) liegt in der Mitte zwischen dem der Anhydrobase (26,46 %) und dem des Diacetylderivates,



(20,63 %) und liegt auch allzuweit ab von dem eines Monoacetylderivates (24,39 %).

Wurde das Diamin mit Essigsäureanhydrid statt mit Eisessig behandelt, so entstand ein Diacetylderivat des Diamins[1]); es ist schon bekannt[2]), daß o-Diamine, welche mit Eisessig Anhydrobasen geben, mit Essigsäureanhydrid Diacetylderivate liefern. Etwa 3,5 g Phenylmethyldiaminopyrazol (1 Mol.) wurde mit 8,7 g Essigsäureanhydrid (4 bis 5 Mol.) übergossen. Unter starker Selbsterwärmung bildete sich eine klare, dunkelbraune Lösung, die während der Nacht zu einem festen Kuchen erstarrte. Derselbe wurde zerkleinert, mit Essigsäureanhydrid gewaschen und im Vakuumexsikkator über Kali getrocknet. Aus dem Filtrat wurde der Rest der Substanz mit Wasser gefällt. Ausbeute 60 % der Theorie. Das fast weiße Rohprodukt wurde aus siedendem Wasser umkristallisiert. 1,00 g löst sich in ca. 37 g siedendem Wasser; beim Erkalten fällt ca. 0,87 g wieder aus. Schneeweiße Nadeln, welche scharf bei 233° zu einer farblosen Flüssigkeit ohne Gasentwickelung schmelzen. Die Substanz ist hygroskopisch und

[1]) Vergl. Michaelis u. Klopstock, Ann. Chem. 354, 113 (1907).
[2]) Bistrzycki u. Ulffers, Ber. 23, 1876 (1890).

muß im geschlossenen Gefäß unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln abgewogen werden.

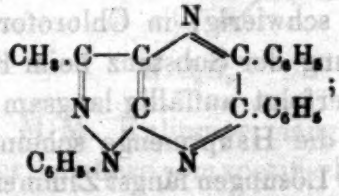
0,1435 g Substanz gaben 26,88 ccm N bei 20,1° und 743,8 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_2N_4$:	Gefunden:
N	20,63	20,85 %

In absolutem Alkohol löst sich das Diacetylderivat in der Kälte ziemlich leicht; aus der heiß gesättigten alkoholischen Lösung kristallisieren beim Erkalten weiße, glitzernde Prismen aus. In Äther ist die Substanz selbst in der Siedehitze nur wenig löslich, in Chloroform hingegen ziemlich reichlich.

Da inzwischen die Kondensation des Diamins mit Benzil hinreichende Klarheit verschafft hatte, wurden die Versuche zur Darstellung der Anhydrobase abgebrochen.

Kondensationsprodukt aus Benzil und 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol; Triphenylmethylpyrazopyrazin,



; M.-G. = 362,3.

Das aus 4,04 g 1-Phenyl-3-methyl-4-oximido-5-iminopyrazolchinon-4,5 (20 M-M) mittelst Zinkstaub und Salzsäure dargestellte, rohe und nicht ganz trockene 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol (4,13 g) wurde in 25 g Alkohol gelöst und mit einer Lösung der theoretisch notwendigen Benzilmenge (4,20 g = 20 M-M) in 30 ccm Alkohol vermischt. Als die Lösung nach achtstündigem Kochen erkaltete, kristallisierte 5,35 g eines orangegelben Pulvers aus, welches abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet wurde. Die Mutterlauge lieferte nach weiterem achtstündigem Kochen noch 0,43 g Substanz, welche etwas dunkler als die Hauptmenge war und nahezu denselben Schmelzpunkt hatte. Ausbeute demnach über 79% der theoretischen. Das Rohprodukt beginnt bei etwa 163° weich zu werden, die Hauptmenge schmilzt zwischen 170° und 177°, wird aber erst bei 182° vollkommen klar. Ein-

maliges Umkristallisieren aus siedendem Alkohol lieferte noch kein völlig reines Produkt (gefunden: 78,94% C; 5,08% H; 15,65% N), wohl aber zweimaliges.

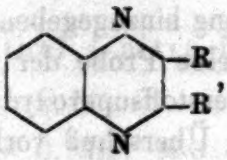
0,2547 g Substanz gaben 34,03 ccm N bei 20,1° und 772,8 mm.
0,3645 g Substanz gaben 1,0614 g CO_2 und 0,1644 g H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4$:	Gefunden:
C	79,49	79,42 %
H	5,01	5,05 „
N	15,50	15,46 „.

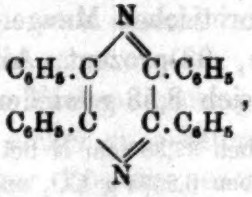
Dieses Triphenylpyrazopyrazin bildet fast weiße, nur sehr schwach citronengelb gefärbte Nadeln, welche etwa bei 188° weich zu werden beginnen und bei 190° zu einer klaren, schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit ohne Gasentwickelung schmelzen. 1,00 g löst sich in etwa 170 ccm siedendem, 93-prozent. Alkohol; beim Erkalten krystallisiert etwa 0,89 g wieder aus (feine Nädelchen). Die Substanz kann ferner aus ziemlich viel siedendem Ligroin (sehr feine, seideglänzende Nädelchen) oder aus wenig siedendem Benzol umkristallisiert werden. In siedendem Äther löst sich die Substanz nicht gerade schwierig, in Chloroform hingegen sehr leicht. Die Abscheidung der Substanz beim Erkalten der heiß gesättigten Lösungen erfolgt auffällig langsam (wenigstens bei Reagensglasversuchen); die Hauptmenge scheint erst dann auszukristallisieren, wenn die Lösungen längst Zimmertemperatur angenommen haben.

Das Triphenylpyrazopyrazin löst sich in kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit orange- bis blutroter Farbe klar auf; beim Eingießen in viel kaltes Wasser scheidet sich unter völliger Entfärbung der Lösung ein flockiger, fast weißer, nur sehr schwach gelbstichiger Niederschlag ab (wahrscheinlich die unveränderte Base). Mit konzentrierter, kalter Salzsäure liefert die Base keine klare Lösung, sondern eine Suspension einer fast weißen Substanz in einer intensiv citronengelb gefärbten Flüssigkeit. Auf Wasserzusatz erfolgt auch in diesem Falle sofort Entfärbung. Diese Beobachtungen stimmen mit Hinsbergs Angabe[1]) überein, daß Chinoxalinbasen, welche im Heterocyklus substituiert sind,

[1]) Ann. Chem. 237, 340 (1887).

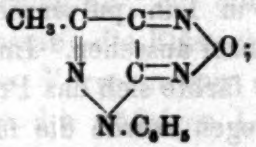


mit starken Säuren gelb bis rot gefärbte Salze liefern. Bekanntlich löst sich auch Tetraphenylpyrazin[1]),



in kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit leuchtend roter Farbe auf.

1-Phenyl-3-methyl-4,5-pyrazolchinondioximanhydr



M.-G. = 200,2.

Aus 41 M-M. Kaliumpermanganat (6,49 g) und 33 ccm konzentrierter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,195 (413 M-M) wurde nach der sehr bequemen Gräbeschen Methode[2]) Chlor entwickelt (etwa 200 M-At.) und unter Kühlung und Umschütteln in 148 ccm 1,52-fach normale Kalilauge (225 M-M) eingeleitet; diese Lösung wurde auf 1000 ccm verdünnt und enthielt nun in 1 ccm recht genau 0,1 M-M KOCl und 0,025 M-M KOH. 4,04 g 1-Phenyl-3-methyl-4-oximido-5-iminopyrazolchinon-4,5 (20 M-M) wurde in 40 ccm 1,52-fach normaler Kalilauge (60,8 M-M) gelöst und allmählich mit 200 ccm der oben erwähnten schwach alkalischen Hypochloritlösung versetzt (20 M-M KOCl). Sofort fiel ein hellgelber Niederschlag aus. Nach Zusatz der ganzen Hypochloritmenge enthielt die Lösung noch etwas unverändertes Oximimid; daher wurde noch

[1]) E. Braun u. V. Meyer, Ber. 21, 1270 (1888).
[2]) Ber. 35, 2753 (1902).

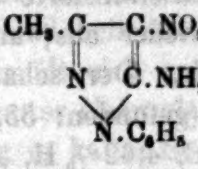
40 ccm Hypochloritlösung hinzugegeben. Eine jetzt abfiltrierte, nur noch hellzitronengelbe Probe der Lösung erwies sich frei von Oximimid; mit Wasserstoffsuperoxyd entwickelte sie Sauerstoff (Nachweis des jetzt im Überschuß vorhandenen Hypochlorits). Der sehr hellgelbe, fast weiße Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen und im Dunkeln getrocknet. Sehr schwach gelblich gefärbtes Pulver vom Schmelzp. 94°—95°. Ausbeute 3,90 g = 97 % der theoretischen Menge. Diese 3,90 g wurden aus 11 ccm siedendem, 93-prozent. Alkohol umkristallisiert; beim Erkalten schied sich 3,58 g wieder aus.

0,1532 g Substanz gaben 37,38 ccm N bei 16,5° und 756,1 mm.
0,3678 g Substanz gaben 0,8074 g CO_2 und 0,1267 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_8ON_4$:	Gefunden:
C	59,94	59,87 %
H	4,03	3,85 „
N	28,05	28,09 „.

1-Phenyl-3-methyl-4,5-pyrazolchinondioximanhydrid bildet hell strohgelbe Tafeln, die in fein pulverisiertem Zustande etwas gelber als m-Dinitrobenzol aussehen. Im diffusen Tageslicht dreier trüber Wintertage färbte sich das Präparat merklich dunkler (hellbräunlich); deswegen wurde die für die Analysen bestimmte Substanzprobe in einem im dunkeln Schrank stehenden Vakuumexsikkator getrocknet. Die Substanz beginnt bei etwa 92° weich zu werden und schmilzt bei 94°—95° zu einer hellgelben Flüssigkeit ohne Gasentwickelung; sie zeigte weder bei den Analysen noch beim Erhitzen auf dem Platinblech irgendwelche Neigung zur Verpuffung oder zur Bildung von Stickoxyden. Äußerst wenig löslich in siedendem Wasser; in siedendem Wasser schmilzt das Dioximanhydrid zu einem zitronengelben Öl, welches beim Erkalten schnell wieder erstarrt; erteilt dem Dampf siedenden Wassers einen schwachen, angenehmen Geruch. Unlöslich in verdünnten Mineralsäuren und Alkalilaugen auch in der Siedehitze; leicht löslich in kalter, konzentrierter Schwefelsäure (aber nicht Salzsäure) mit intensiv goldgelber Farbe. Leicht löslich mit hell zitronengelber Farbe in kaltem Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Gut umkristallisierbar aus siedendem Ligroïn oder Petroläther oder aus wenig Alkohol.

1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-aminopyrazol,



M-G. = 218,2.

1-Phenyl-3-methyl-4-oximido-5-iminopyrazolchinon-4,5 entfärbt bei Zimmertemperatur sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung Permanganat sofort. Da bei Oxydation in alkalischer Lösung der Farbenumschlag infolge der Braunsteinabscheidung nicht so sicher zu erkennen ist, wurde immer in verdünnt schwefelsaurer Lösung gearbeitet; damit soll aber nicht gesagt sein, daß die hier gewählte Ausführungsform die beste ist. 4,04 g Oximimid (20 M-M) wurde in 30 ccm 6,7-fach normaler Schwefelsäure gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 1,28 g Kaliumpermanganat (8,1 M-M) allmählich versetzt (d. i. 1 At. Sauerstoff auf 1 Mol. Oximimid). Sofort fiel ein gelber Niederschlag aus, der etwa wie frisch bereitetes Diazoamidobenzol aussah; die Flüssigkeit roch stark nach Blausäure. Da bei einigen Vorversuchen der gelbe Niederschlag trotz saurer Reaktion der wäßrigen Lösung etwas Mangan enthielt, wurde der Niederschlag nicht abfiltriert, sondern durch viermaliges Ausschütteln mit Äther aufgenommen, in welchem er sich mit brauner Farbe leicht löste. Manchmal enthielt die ausgeätherte wäßrige Lösung nachweislich noch etwas unverändertes Oximimid, aber sicher nur wenig. Wenn nach Zusatz der oben angegebenen Permanganatmenge noch mehr Oxydationsmittel zugegeben wurde, schied sich ein brauner Niederschlag aus, der nicht untersucht wurde. Die dunkelbraune ätherische Lösung wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet; dann wurde der Äther abdestilliert, wobei auch Blausäure mit überging. Der schwarzbraune Rückstand wog 4,3—4,4 g und bestand offenbar nur zu einem verhältnismäßig geringen Teil aus dem in der Überschrift genannten o-Nitroaminopyrazol. Auch dann, wenn man das Oxydationsprodukt nicht ausäthert, sondern abfiltriert, zeigt der sehr unscharfe Schmelzp. (105°—135°), daß dieses Rohprodukt noch sehr unrein ist (Schmelzp. des reinen o-Nitroaminopyrazols 167°—168°). Das Rohprodukt wurde aus möglichst wenig

siedendem Xylol (etwa 1—2 ccm pro 1 g Rohprodukt) umkristallisiert; beim Erkalten kristallisierte meist nur wenig (ca. 40% des Rohproduktes) wieder aus, und zwar in Form eines orangegelben Kristallbreis. Der scharfe Schmelzpunkt (166°—167°) und die Analyse (gefunden: 55,5% C, 4,6% H, 25,6% N; berechnet: 54,99% C, 4,62% H, 25,73% N) zeigen, daß diese aus Xylol umkristallisierte Substanz schon recht rein ist. Ausbeute: 37% der theoretischen. Es gelang nicht, aus der Xylolmutterlauge etwas Brauchbares herauszuarbeiten. Das aus Xylol umkristallisierte o-Nitroaminopyrazol wurde zur Analyse aus siedendem, verdünntem Alkohol umkristallisiert (25 ccm 93-prozent. Alkohol mit Wasser auf 100 ccm verdünnt); 1,50 g Substanz löste sich in etwa 190 ccm dieser Mischung; einige kleine braune Partikelchen blieben ungelöst und wurden abfiltriert. Beim Erkalten kristallisierte aus der hellbraunen Lösung 1,26 g in kleinen, gelben Nadeln wieder aus.

0,1462 g Substanz gaben 33,28 ccm N bei 18,8° und 751,0 mm.
0,3283 g Substanz gaben 0,6514 g CO_2 und 0,1373 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_4$:	Gefunden:
C	54,99	54,95 %
H	4,62	4,75 „
N	25,73	25,75 „ .

1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-aminopyrazol ist ein ockergelbes bis hell gelbbraunes Pulver, welches bei 167°—168° zu einer rötlichbraunen Flüssigkeit ohne Gasentwickelung schmilzt. Es kristallisiert aus viel siedendem Wasser (ca. 700 ccm pro 1 g) in hell strohgelben Flocken; in wäßrigem Alkohol ist die Substanz leichter löslich (s. o.) und in absolutem ist sie leicht löslich. In Benzol ist sie sehr leicht löslich, in Chloroform leicht, in Schwefelkohlenstoff etwas schwieriger. Selbst in siedendem Äther ist die reine Substanz nicht sehr leicht löslich; die Lösung ist intensiv zitronengelb. In siedendem Ligroïn ist das o-Nitroaminopyrazol nur wenig löslich (1 g erfordert ca. 400 ccm). In kalter 5-fach normaler Salzsäure ist die Substanz bei Zimmertemperatur wenig oder gar nicht, in der Siedehitze etwas leichter löslich; hingegen löst sich das Nitroaminopyrazol in kalter 8,5-fach normaler und ebenso in konzentrierter (d. i. 12,5-fach normaler) Salzsäure sofort mit tiefrotbrauner Farbe völlig klar und sehr reichlich auf. Beim

Verdünnen mit Wasser fällt die freie Base in Form eines dicken Breies unverändert wieder aus, der infolge der feinen Verteilung auffallend hell strohgelb gefärbt ist. Konzentrierte Schwefelsäure verhält sich gerade so wie konzentrierte Salzsäure. In verdünnter Natronlauge ist die Substanz anscheinend nur wenig löslich, in kalter Sodalösung ganz unlöslich. Sowohl die basischen, als auch die sauren Eigenschaften dieses Nitroaminopyrazols sind also bedeutend schwächer entwickelt, als bei dem um ein Sauerstoffatom ärmeren Oximimid.

Meinen Assistenten, die mir bei dieser Arbeit geholfen haben, den Herren Dr. Schätzlein, Gert, Friederich und Wünsch danke ich bestens für ihre Unterstützung.

Die Molekulargröße anorganischer Salze in Methylacetat;

von

Johannes Schroeder und **Hans Steiner.**

Nach den seitherigen Untersuchungen ist der Verlauf chemischer Reaktionen zwischen gelösten Stoffen durch das Vorhandensein freier Ionen bedingt, so daß das Eintreten bestimmter Umsetzungen zwischen Verbindungen in Lösung als das empfindlichste Kennzeichen für die Anwesenheit von deren Ionen angesehen werden darf. Es lassen sich auf diesem Wege schon ganz geringe Mengen freier Ionen nachweisen, sobald es nur gelingt, die zwischen ihnen in den Lösungen bestehenden Gleichgewichtsverhältnisse durch Zusatz neuer Ionen derart zu beeinflussen, daß wohl charakterisierte faßbare Endprodukte eine stattgehabte Umsetzung sicher erkennen lassen.

Die auf Veranlassung von Herrn Geh.-Rat Naumann ausgeführten Prüfungen rein chemischer Reaktionen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln ergeben, daß in allen

untersuchten Fällen das Vorhandensein von Ionen anzunehmen ist.

Auf diesem rein chemischen Wege erhält man aber über die quantitative Seite der Spaltung der Moleküle in Ionen nur ganz unbestimmte Angaben. Höchstens durch Vergleiche lassen sich aus der Vollständigkeit und der Geschwindigkeit der Reaktionen unter Berücksichtigung der Löslichkeit der in Betracht kommenden Salze allgemeine Anhaltspunkte für die verschiedenen Lösungsmittel gewinnen. Aber gerade die Größe des Dissoziationsgrades und seine Veränderlichkeit mit dem Wechsel der Konzentration von Metallsalzen in organischen Lösungsmitteln im Vergleich zu Wasser und anderen Flüssigkeiten bietet das Hauptinteresse für zusammenfassende Arbeiten.

Eine erschöpfende Behandlung in physikalischer Hinsicht haben nicht allzuviele Lösungsmittel gefunden. Unter den einfacher zusammengesetzten organischen Verbindungen mit niedriger Kohlenstoffatomzahl und nicht unbeträchtlicher Dielektrizitätskonstanten hat Methylacetat noch keine Bearbeitung erfahren. Und doch rechtfertigt auch die große Reaktionsfähigkeit der Lösungen von anorganischen Salzen in Methylacetat die Annahme, daß eine nicht unbeträchtliche Dissoziation vorhanden sein muß, die sich auch durch die physikalischen Methoden wird nachweisen lassen. Es wurde daher ein eingehenderes Studium des Methylacetats als Lösungsmittel für anorganische Salze für wünschenswert erachtet und auf den folgenden Seiten werden die Ergebnisse der Versuche mitgeteilt.[1])

Auf andere Arbeiten, die die vorliegenden Resultate von der rein chemischen Seite betrachten, sei hier verwiesen.[2])

Zu den Bestimmungen der Siedepunktserhöhungen wurde ein Beckmannapparat für direktes Heizen mit Luftmantel, zu einem Teil der Versuche auch der Dampfstromapparat benutzt

---

[1]) Vergl. dazu Steiner, Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode und Leitfähigkeitsmessungen von Metallsalzen in Methylacetat. Diss. Gießen 1906.

[2]) Bezold und Rill, Das Verhalten chemischer Verbindungen in Methylacetat. Diss. Gießen 1906 u. 1907.

und der Siedepunkt einer verdünnten Lösung des betr. Salzes als Ausgangspunkt zugrunde gelegt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen[1]) zusammengestellt; die darin gebrauchten Abkürzungen sind die allgemein üblichen, so daß deren Erklärung unnötig erscheint.

Zur Bestimmung der molekularen Erhöhung K dienten die folgenden vier organischen Körper: Naphtalin, Diphenylamin, Kampfer, Benzil. Die drei letzten Produkte hatten bereits Gernhardt und Beckmann[2]) zur Ermittelung der Verdampfungswärme des Methylacetsts benützt. Aus ihren Bestimmungen ergibt sich, daß diese Substanzen in Methylacetat normal in Einzelmolekeln zerfallen, was ja für den vorliegenden Fall wesentlich ist. Naphtalin, das in den meisten organischen Lösungsmitteln von nicht zu hoher Siedetemperatur brauchbare Werte liefert und leicht rein zu erhalten ist, wurde noch hinzugenommen.

Ein Umkristallisieren des Diphenylamins erschien bei der Reinheit des vorhandenen Produkts unnötig; Naphtalin wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert, zwischen Filtrierpapier ausgepreßt und getrocknet. Kampfer wurde bei 120° getrocknet, vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt und auch während der Bestimmungen möglichst wenig mit der freien Luft in Berührung gelassen. Benzil wurde zuerst einer Sublimation unterworfen, die entstandene harte Kruste in Äther gelöst, filtriert und unter ständigem Umrühren beim Abdunsten des Äthers als feines Kristallmehl erhalten, das getrocknet wurde.

Das Methylacetat selbst blieb längere Zeit über entwässertem Kupfersulfat stehen, um einen etwaigen Wassergehalt völlig zu entfernen. Die bei der Destillation innerhalb eines halben Grades bei 56,2—56,7° übergehenden Anteile wurden in dunklen Glasflaschen bis zur Benutzung aufbewahrt.

Die Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung K des Methylacetats führte zu folgenden Resultaten:

[1]) In der vorliegenden Mitteilung ist nur ein kleiner Teil des Zahlenmaterials wiedergegeben. Wegen der vollständigen Zusammenstellung siehe die Dissertation selbst.

[2]) Z. phys. Chem. 18, 496 (1895).

Tabelle Nr. 1.

Nr.	Angewandte Substanz	K aus verschiedenen Versuchsreihen			
1	Naphtalin	20,60	20,75	21,10	20,75
2	Diphenylamin	20,65	20,50	—	—
3	Kampfer	20,60	20,30	20,00	—
4	Benzil	20,90	20,80	—	—

Im Mittel ergibt sich aus diesen Zahlen für die molekulare Siedepunktserhöhung des Methylacetats der Wert

$$K = 20{,}61.$$

Unter Zugrundlegung dieses Wertes läßt sich die Verdampfungswärme des Methylacetats berechnen. Sie ergibt nach der bekannten Formel

$$w = \frac{0{,}02\,(273 + t)^2}{k} \quad \text{für } k = 20{,}61$$

als Verdampfungswärme $w = 105{,}3$. Diese Zahl stimmt mit anderen Angaben gut überein.[1])

Vor Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen der anorganischen Salze galt es, deren Löslichkeit beim Siedepunkt zu kennen. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt. In einem Erlenmeyerkolben von 150 ccm Inhalt wurde ein Überschuß der Substanz mit Methylacetat längere Zeit zum Sieden erhitzt. Als Verschluß des Kolbens diente ein Korkstopfen, durch den ein zu einer feinen Öffnung ausgezogenes Glasrohr führte, dessen Länge die des Korkes wenig übertraf. In die im Innern des Kolbens befindliche Seite des Rohres wurde etwas Glaswolle oder Asbest gebracht, die als Filter dienten.

Nachdem die Substanz ungefähr $^1/_2$ Stunde lang mit siedendem Methylacetat in Berührung gestanden, wurde der Kolben über einem kleinen gekühlten und gewogenen Erlenmeyerkölbchen umgedreht. Solange die Dampfentwickelung anhält, tritt durch das mit der Filtriermasse gefüllte Rohr die gesättigte Lösung

[1]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen. 3. Aufl. 1905, S. 506.

durch und kühlt sich in dem Auffangegefäß sofort ab, so daß keine nennenswerten Verluste an Lösungsmittel durch Verdampfen eintreten. Nach einer weiteren halben Stunde wird eine zweite und später eine dritte Probe der im gelinden Sieden gehaltenen Lösung filtriert. Das vorher gewogene leere Kölbchen wird nun mit der Lösung gewogen und nach dem Abdampfen des Lösungsmittel und Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz erhält man das Gewicht des Rückstandes. Die Differenz der entsprechenden Gewichte gibt die Menge des Methylacetats und auch die des gelösten Salzes. Die Löslichkeit der Salze ist in allen Fällen auf 100 g des Lösungsmittels bezogen. Bei der geringen Verdampfungswärme und der niedrigen Siedetemperatur des Methylacetats sind natürlich Verluste des Lösungsmittels durch Verdunsten nicht zu vermeiden. Eine weitere Fehlerquelle liegt in der Bestimmungsart der Substanz durch Abdampfen des Lösungsmittel, das bei den meisten Substanzen gut gelingt. Die Methode ist daher mit einem Fehler behaftet, der meist 1% und nur bei Substanzen mit sehr großer Löslickeit mehr beträgt. Gegenüber der leichten, bequemen und raschen Ausführbarkeit, und der geringen Menge Lösungsmittel (4—6 g waren ausreichend) und Substanz, die zu den Bestimmungen nötig sind, erscheinen diese Nachteile als nicht schwerwiegend, da die erreichte Genauigkeit für den vorliegenden Zweck genügt und es sich nur darum handelt, ein Bild von der Löslichkeit zu bekommen, um ein Maß für die zuzusetzende Substanz zu haben. Bis zur höchsten Konzentration kann eine Versuchsreihe ohnehin nicht ausgedehnt werden, da das Raoultsche Gesetz nur für verdünnte Lösungen Gültigkeit besitzt.

Es wurden folgende Alkalisalze untersucht: NaCNS, KCNS, LiCl, LiBr, LiJ, LiCNS. In Methylacetat löslich ist außerdem Rhodanammonium. Es läßt sich jedoch nicht ohne teilweise Umlagerung in Sulfoharnstoff wasserfrei erhalten und kommt daher für die Bestimmungen nicht in Betracht. Die übrigen genannten Alkalisalze lösen sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung in Methylacetat auf.

Sulfocyannatrium, NaCNS = 81,1, läßt sich bei 110° leicht trocknen. Es löst sich zu ungefähr 12%; die Lösung ist schwach opaleszierend.

Die Tabelle 2 gibt die Resultate der Beobachtungen wieder Bei großer Verdünnung ist das Salz weitgehend in Ionen gespalten, der beobachtete Wert für die Molekulargröße ist die Hälfte der Theorie. Mit steigender Konzentration wächst durch Zusammenlagerung der Ionen zu Molekülen das Molekulargewicht.

Tabelle Nr. 2.

Molekulargewicht des Sulfocyannatriums (NaCNS = 81,1).

Nr.	G	g	p	Δ	MG
1	12,85	0,0221	0,17	0,093	38,12
2	„	0,0546	0,42	0,186	47,09
3	„	0,1237	0,96	0,320	62,00
1	12,80	0,0288	0,22	0,113	41,04
2	„	0,0565	0,44	0,190	47,87
3	„	0,1006	0,78	0,282	57,41

Sulfocyankalium, KCNS = 97,2, bei 110° getrocknet, gibt in Methylacetat eine klare Lösung. Seine Löslichkeit ist gering: 0,85%.

Die Werte für die Molekulargröße entsprechen den mit Sulfocyannatrium gefundenen Zahlen. Bei größter Verdünnung ist fast vollständige Spaltung der Moleküle in Ionen eingetreten; mit steigender Konzentration nimmt der Dissoziationsgrad langsam ab.

Tabelle Nr. 3.

MG des Sulfocyankaliums (KCNS = 97,2).

Nr.	G	g	p	Δ	MG
1	13,45	0,0334	0,24	0,094	54,45
2	„	0,0588	0,43	0,161	55,98
1	12,80	0,0212	0,16	0,064	53,33
2	„	0,0362	0,28	0,113	51,58
3	„	0,0609	0,47	0,159	61,67

Die Salze des Lithiums sind mit Ausnahme von Lithiumchlorid leicht löslich. Wegen ihrer großen Zerfließlichkeit wurden an Stelle der sonst verwendeten Pastillen

kleine Stückchen der geschmolzenen Salze in den Siedeapparat gebracht.

Lithiumchlorid, LiCl = 42,5, bei 120° getrocknet, ist zu ungefähr 0,24% löslich. Es wurde nur je ein Versuch angestellt, der beweist, daß eine Dissociation des gelösten Salzes statt hat.

Tabelle Nr. 4.

MG des Lithiumchlorids (LiCl = 42,5).

Nr.	G	g	p	Δ	MG
1	13,10	0,0196	0,15	0,085	36,28
1	12,85	0,0168	0,13	0,084	32,07
1	13,00	0,0239	0,19	0,092	41,19

Lithiumbromid, LiBr = 87,0, wurde durch Erhitzen auf 120°—130° wasserfrei erhalten. Es ist zu ungefähr 35% und bis zu den höchsten Konzentrationen rasch und vollständig klar löslich. Aus diesem Grunde wurden die Versuche bei Lithiumbromid bis zu größeren Konzentrationen als bei den übrigen Salzen ausgedehnt. Die erhaltenen Werte beginnen in der Nähe des halben Molekulargewichts und nach anfänglichem, raschem Steigen nähern sie sich dem normalen Molekulargewicht.

Tabelle Nr. 5.

MG des Lithiumbromids (LiBr = 87).

Nr.	g	p	Δ	MG
1	0,0301	0,23	0,126	38,02
2	0,1276	0,98	0,384	52,88
3	0,2932	2,26	0,706	66,10
4	0,5987	4,62	1,133	84,10

Lithiumjodid, LiJ = 134, wurde zuerst an der Luft und dann im Wasserstoffstrome vorsichtig getrocknet. Es löst sich reichlich in Methylacetat mit schwachgelber Farbe, die von freiem Jod herrührt.

Die Versuchsergebnisse deuten auf eine weitgehende Dissociation.

Tabelle Nr. 6.

MG des Lithiumjodids (LiJ = 134,0).

Nr.	g	p	Δ	MG
1	0,0680	0,53	0,143	76,58
2	0,1896	1,48	0,350	87,24
3	0,2937	2,29	0,501	94,41
4	0,4222	3,29	0,657	103,8

Sulfocyanlithium, LiCNS = 65,6. Durch Erhitzen auf 130°—140° läßt sich das Wasser aus dem Salze austreiben.

Die Tabelle 7 zeigt, daß das MG bei großer Verdünnung bei dem halben theoretischem Werte beginnt.

Tabelle Nr. 7.

MG des Lithiumsulfocyanids (LiCNS = 65,1).

Nr.	g	p	Δ	MG
1	0,0145	0,11	0,081	29,04
2	0,0252	0,19	0,132	30,98
3	0,0428	0,33	0,190	36,56
4	0,0832	0,65	0,314	43,00

Von den Salzen der Erdalkaligruppe konnten einwandfreie Werte nur mit Calciumnitrat erhalten werden. Es ist zwar auch Calciumjodid in Methylacetat löslich, aber nicht wasserfrei rein darzustellen.

Calciumnitrat, $Ca(NO_3)_2 = 164,2$, wurde bei 110° getrocknet und die erhaltene poröse Kruste zu den Versuchen benützt. Es löst sich zu 53% und ist, wie die Tabelle lehrt, in Methylacetat stark in Ionen gespalten.

Tabelle Nr. 8.

MG des Calciumnitrats ($Ca(NO_3)_2$ = 164,2).

Nr.	g	p	Δ	MG
1	0,0347	0,26	0,059	93,24
2	0,1284	0,98	0,194	105,0
3	0,1970	1,51	0,250	124,9
4	0,2769	2,13	0,312	140,7
5	0,3736	2,87	0,373	161,8

Baryumjodid, $BaJ_2 = 391{,}3$, löst sich zu 4,1% in Methylacetat mit gelber Farbe ohne Jodabscheidung. Da aber seine Auflösungsgeschwindigkeit klein ist, so mußte von längeren Versuchsreihen abgesehen werden.

Für verdünnte Lösungen erhält man Werte, die sich nicht weit von der Hälfte des normalen Molekulargewichts $BaJ_2 = 391$ entfernen, besonders wenn man berücksichtigt, daß auch in der stark verdünnten Lösung sich schon geringe Substanzmengen der Auflösung entziehen werden. Bei unendlicher Verdünnung wird eine fast vollständige Spaltung in die Ionen $BaJ^{\cdot}$ und J' eingetreten sein.

Tabelle Nr. 9.

MG des Baryumjodids ($BaJ_2 = 391{,}3$).

Nr.	g	p	Δ	MG
1	0,0929	0,72	0,072	207,8
2	0,1680	1,31	0,129	209,7
3	0,3255	2,54	0,180	231,3

Die Salze des Aluminiums, Cers, Eisens, Mangans, Nickels und Chroms müssen wegen zu geringer Löslichkeit für die Bestimmungen ausscheiden. Geeignet sind einige Salze des Kobalts, Zinks und Cadmiums.

Kobaltbromür, $CoBr_2 = 218{,}9$, löst sich mit blauer Farbe zu 10,7%. Es wurde bei 120° als grünes Pulver wasserfrei erhalten. In Methylacetat ist das Salz weitgehend in Ionen gespalten, wenn auch seine Farbe nur die Anwesenheit der ungespaltenen Molekel erkennen läßt.

Tabelle Nr. 10.

MG des Kobaltbromürs ($CoBr_2 = 218{,}9$).

Nr.	g	p	Δ	MG
1	0,0415	0,32	0,072	95,04
2	0,0961	0,76	0,162	100,9
3	0,1642	1,31	0,248	109,1
4	0,2113	1,69	0,311	112,0
5	0,2744	2,19	0,374	121,0

Kobaltonitrat, $Co(NO_3)_2 = 183{,}1$. In 100 g Methylacetat lösen sich 16,4 g des Salzes. Schon bei 110° spaltet

das kristallwasserhaltige Salz Stickoxyde ab. Zur Entwässerung blieb es daher im Exsikkator stehen, wechselnd mit gleichzeitigem Erwärmen auf 100°; es hinterblieb zuletzt als hellviolette Masse, die sich mit weinroter Farbe löste. Aber trotz aller Vorsicht hatten sich gleichzeitig basische Salze gebildet, die sich bei der Auflösung unlöslich absetzten. Die Tabelle zeigt einen starken Dissoziationsgrad an. Von einer Bewertung der Zahlen wird abgesehen, da sie, wegen des entstehenden Niederschlags, nicht einwandfrei sind.

Tabelle Nr. 11.

MG des Kobaltonitrats ($Co(NO_3)_2 = 183{,}1$).

Nr.	g	p	Δ	MG
1	0,0512	0,39	0,083	98,63
2	0,1657	1,27	0,213	123,3
3	0,2900	2,23	0,335	137,3
4	0,3559	2,73	0,388	145,7

Von den Zinksalzen ist nur das Nitrat zu Molekulargewichtsbestimmungen verwendbar.

Eine Löslichkeitsbestimmung von Zinknitrat, $Zn(NO_3)_2 = 189{,}5$, ist in Methylacetat nicht möglich. Neue Substanzmengen werden vollkommen klar ohne Rückstand von Methylacetat aufgenommen, bis endlich die Siedetemperatur der dickflüssigen, zähen Lösung so hoch gestiegen ist, daß unter Entweichen von Stickoxyddämpfen und gleichzeitigem Ausfallen von $Zn(OH)_2$ eine Zersetzung des Nitrats eintritt.

Die Zahlen der Tabelle zeigen, daß die Dissoziation dieses Salzes mit steigender Konzentration rasch abnimmt, so daß schon in einer 4-prozent. Lösung das normale Molekulargewicht erreicht wird.

Tabelle Nr. 12.

MG des Zinknitrats ($ZN(NO_3)_2 = 189{,}5$).

Nr.	g	p	Δ	MG
1	0,0561	0,43	0,087	107,5
2	0,1504	1,16	0,176	136,0
3	0,2466	1,90	0,248	158,2
4	0,3724	2,87	0,337	175,9
5	0,4991	3,85	0,420	189,1

Cadmiumjodid, $CdJ_2 = 366{,}3$, löst sich langsam aber vollständig klar zu 2,1% in Methylacetat. Diese geringe Löslichkeit gestattet bei dem hohen Molekulargewicht und großem spezifischen Gewicht des Salzes leider nicht die Aufstellung von größeren Versuchsreihen. Aus den gefundenen Zahlen, die bei der Hälfte des normalen Wertes $CdJ_2 = 366$ und etwas darunter liegen, ist zu ersehen, daß hier eine Spaltung der Moleküle in die Ionen $CdJ^{\cdot}$ und J' eingetreten ist und daß der Dissoziationsgrad einen hohen Betrag erreicht.

Tabelle Nr. 13.

MG des Cadmiumjodids ($CdJ_2 = 366{,}3$).

Nr.	G	g	p	Δ	MG
1	12,90	0,1215	0,94	0,113	171,8
2	„	0,1939	1,50	0,169	183,3
1	13,15	0,0990	0,75	0,086	180,6
2	„	0,1833	1,39	0,155	185,4

Kupferchlorid, $CuCl_2 = 134{,}5$, ist zu 0,58% mit dunkelgrüner Farbe löslich. Da es an der Luft und beim Erhitzen Verbindungen mit Sauerstoff eingeht, wurde in folgender Weise verfahren, um ein reines Produkt zu verwenden. Ein Bröckchen Kupferchlorid, dessen Oberfläche bereits in in Methylacetat unlösliches basisches Salz umgewandelt ist, wurde abgewogen. Nach Durchbohrung der harten Kruste rieselte das im Innern befindliche reine braune Pulver heraus und wurde in einem mit Methylacetat extrahierten kleinen Papierschiffchen aufgefangen und zur Molekulargewichtsbestimmung in den Apparat gebracht. Die übrig gebliebene Kruste wurde zurückgewogen, nod so das Gewicht der zugesetzten Substanz gefunden, die sich vollkommen löste. Die für das Molekulargewicht gefundenen Zahlen schwanken um den halben normalen Wert.

Mit der starken dissoziierenden Kraft des Methylacetats in diesem Falle stimmt auch die grüne Farbe der Lösung überein, die zwischen der gelbbraunen Farbe der nicht dissoziierten Kupferchloridmoleküle und der blauen Farbe der Kupferionen steht.

Tabelle Nr. 14.

MG des Kupferchlorids ($CuCl_2 = 134{,}5$).

Nr.	G	g	p	Δ	MG
1	12,75	0,0166	0,13	0,035	68,41
2	„	0,0449	0,35	0,113	64,22
1	13,25	0,0491	0,37	0,113	66,36
1	12,80	0,0389	0,30	0,100	62,20

Bei Kupferbromid, $CuBr_2 = 223{,}5$, wird die Schwierigkeit, einwandfreie Werte zu erhalten, noch größer. Die Löslichkeit von $CuBr_2$ beträgt 0,68%, doch geht mit der Auflösung gleichzeitig die Bildung eines überaus starken Niederschlags vor sich, der sich in Gestalt eines weißlichen Pulvers abscheidet, und von dem übrigen ungelösten Salz nicht zu trennen ist.

Es ist daher unmöglich, das Molekulargewicht des in Lösung gegangenen Salzes fehlerfrei festzustellen. Doch zeigt die zur Orientierung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung, (Tabelle Nr. 15), daß, obwohl sich nicht die ganze eingewogene Substanzmenge an der Erhöhung beteiligt, die Temperaturerhöhung trotzdem höher ist, als dem normalen Molekulargewicht entspricht. Bei zu Grundlegung der wirklich nur gelösten Menge dürfte die Rechnung einen den übrigen Salzen entsprechenden Dissoziationsgrad ergeben.

Tabelle Nr. 15.

MG des Kupferbromids ($CuBr_2 = 223{,}5$).

Nr.	g	p	Δ	MG
1	0,0627	0,49	0,052	194,9

Bei Kupferjodid, CuJ_2, nimmt die Löslichkeit und gleichzeitig auch die Vollständigkeit der Auflösung noch mehr ab, so daß aus diesen beiden Gründen von Molekulargewichtsbestimmungen abgesehen werden mußte.

Die Löslichkeit der Quecksilbersalze ist in Methylacetat bedeutend größer als in Wasser.

Quecksilberchlorid, $HgCl_2 = 270{,}9$. — In 100 g Lösungsmittel lösen sich beim Siedepunkt 46 g Sublimat. Da Quecksilberchlorid in Wasser sehr wenig in Ionen zerfallen ist, und auch die Ionenreaktionen nur in geringem Maße zeigt, so wurde in Methylacetat ein ähnliches Verhalten vermutet. Als sich jedoch für die Molekelgrößen in verdünnter Lösung zu niedrige Zahlen ergaben, und die Verhältnisse bei den übrigen Salzen noch nicht bekannt waren, da die Quecksilbersalze als erste wegen ihrer leichten Verwendungsfähigkeit zu den Siedeversuchen benutzt wurden, erschien das Resultat anfangs widerspruchsvoll zu sein, bis die zahlreichen, bei den verschiedensten Konzentrationen ausgeführten und immer zum gleichen Resultat führenden Bestimmungen keinen Zweifel mehr aufkommen lassen konnten. Da nun auch Quecksilberchlorid in Methylacetat große Reaktionsfähigkeit besitzt, so ist anzunehmen, daß die zu niedrigen Zahlen für die Molekulargrößen in einer Spaltung in Ionen ihren Grund haben. Interessant ist ferner die Tatsache, daß den Salzen des Quecksilbers mit einer großen Dissoziation in wäßriger Lösung auch in Methylacetat eine größere und einer kleineren dort auch eine kleinere hier entspricht.

Tabelle Nr. 16.

MG des Quecksilberchlorids ($HgCl_2 = 270{,}9$).

Nr.	g	p	Δ	MG
1	0,3753	2,83	0,243	241,2
2	1,2524	9,45	0,772	253,3
3	2,0318	15,33	1,216	259,6
4	2,5414	19,23	1,501	264,7

Quecksilberbromid, $HgBr_2 = 359{,}9$, ist mit leichter Opaleszenz, die von einer geringen flockigen Ausscheidung herrührt, zu 24% löslich. Bei $HgBr_2$ wiederholen sich die bei Quecksilberchlorid erörterten Verhältnisse. Die an Stelle des normalen Molekulargewichts gefundenen Zahlen von 290 für große Verdünnungen entsprechen einem Dissoziationsgrad von 12,5%.

Tabelle Nr. 17.

MG des Quecksilberbromids ($HgBr_2 = 359{,}9$).

Nr.	g	p	Δ	MG
1	0,1638	1,26	0,088	290,8
2	0,4450	3,42	0,239	291,2
3	0,6703	5,15	0,335	304,8
4	0,9024	6,94	0,442	318,0

Quecksilberjodid, $HgJ_2 = 454{,}0$, löst sich farblos zu 2,3% in Methylacetat. Da auch bei ihm Schwankungen des Thermometers wie bei Quecksilberbromid auftraten, so liegt hier ein die Versuche erschwerender Umstand vor, der noch dadurch größer wird, daß die Auflösung nur in geringem Maße und sehr langsam vor sich geht. Gerade die lange Lösungsdauer bedingt einen Fehler, der hier nicht außer Acht gelassen werden darf.

Ein einigermaßen brauchbares Resultat ließ sich nur erhalten, indem man in möglichst viel Bestimmungen (Tabelle 18) genügendes Material für den Schlußwert zusammenstellte. Der Mittelwert für das Molekulargewicht liegt bei größter Verdünnung bei 375. Diese Zahl entspricht bei einem normalen Molekulargewicht $HgJ_2 = 454$ einem Dissoziationsgrad von ungefähr 10%.

Die drei besprochenen Halogenverbindungen des Quecksilbers zeigen nach diesen Versuchsergebnissen in Methylacetat fast die gleiche Dissoziation, während in wäßriger Lösung das Chlorid am ausgesprochensten in Ionen zerfallen ist im Gegensatz zum Bromid und Jodid, die neben ihrer geringen Löslichkeit kaum dissoziiert sind. In dem reichlicheren Löslichkeitsbetrag in Methylacetat ist unter Berücksichtigung des oben angegebenen Umstands ein hinreichender Grund für die Verschiedenheit der Verhältnisse gegeben.

Tabelle Nr. 18.

MG des Quecksilberjodids ($HgJ_2 = 454{,}0$).

Nr.	G	g	p	Δ	MG
1	14,20	0,1549	1,06	0,067	335,0
2	„	0,2392	1,54	0,085	408,2
1	14,10	0,1618	1,16	0,067	359,2
2	„	0,2264	1,63	0,083	405,9

Quecksilbercyanid, $Hg(CN)_2 = 252{,}1$, besitzt in Methylacetat eine Löslichkeit von 2,3%. Die Bestimmungen seines Molekulargewichtes geben annähernd normale Werte, aus denen auf eine vorhandene Spaltung in Ionen nicht geschlossen werden kann.

Tabelle Nr. 19.

MG des Quecksilbercyanids ($Hg(CN)_2 = 252{,}1$).

Nr.	g	p	Δ	MG
1	0,0877	0,56	0,054	250,5
2	0,1439	0,92	0,089	251,4
3	0,1937	1,25	0,122	246,7

Von den Metallen der Zinngruppe lassen sich nur zwei Salze für Molekulargewichtsbestimmungen verwenden: Stannochlorid und Wismutchlorid.

Stannochlorid, $SnCl_2 = 189{,}9$. Die hell gelblichgraue Masse des wasserfreien geschmolzenen Salzes löst sich zu 15,7%. Bei längerem Sieden und in konzentrierten Lösungen scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, dessen Bildung die Genauigkeit der Siedepunktserhöhungen beeinträchtigt.

Die Werte für die Molekulargröße des Stannochlorids nähern sich bei großen Verdünnungen dem halben normalen Wert, so daß ein weitgehender Zerfall in die Ionen $SnCl^{\cdot}$ und Cl' anzunehmen ist.

Tabelle Nr. 20.

MG des Stannochlorids ($SnCl_2 = 189{,}9$).

Nr.	g	p	Δ	MG
1	0,0614	0,47	0,099	99,10
2	0,1206	0,93	0,181	106,4
3	0,2472	1,91	0,340	116,1
4	0,3145	2,43	0,419	119,9

Wismutchlorid, $BiCl_3 = 314{,}8$, löst sich in siedendem Methylacetat reichlich auf. Wie die gefundenen Werte zeigen, ist das Salz aber nur in geringem Grade in Ionen gespalten.

Tabelle Nr. 21.

MG des Wismutchlorids ($BiCl_3$ = 314,8).

Nr.	g	p	Δ	MG
1	0,0924	0,66	0,072	189,1
2	0,2397	1,84	0,187	203,2
3	0,3431	2,63	0,251	218,1
4	0,6095	4,68	0,405	238,5

Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1. In der vorliegenden Arbeit wurden die Molekulargrößen einer Reihe von anorganischen Salzen in Methylacetat bestimmt. Es hat sich dabei ergeben, daß bei den meisten der untersuchten Verbindungen ein Zerfall der Moleküle in Ionen eingetreten ist, was aus den zu kleinen Werten für die Molekulargewichte hervorgeht, die in folgender Schlußtabelle zusammengestellt sind.

Tabelle Nr. 22. Zusammenstellung.

Nr.	Salz	Untersuchte Konzentration g Salz in 100 g Lös.-Mittel	Löslichkeit beim Siedepunkt in %	Gefundenes Mol.-Gew.	Theoret. Mol.-Gew.
1	NaCNS	0,11—0,96	12,00	42,3— 62,0	81,1
2	KCNS	0,16—0,54	0,85	53,3— 60,0	97,2
3	LiCl	0,13—0,19	0,24	32,1— 41,2	42,5
4	LiBr	0,23—5,33	35,00	38,0— 88,0	87,0
5	LiJ	0,21—3,29	?	58,3—104,0	134,0
6	LiCNS	0,08—0,69	?	32,0— 43,6	65,1
7	$Ca(NO_3)_2$	0,24—2,87	53,00	101,4—162,0	164,2
8	BaJ_2	0,72—3,46	4,10	207,8—328,0	391,3
9	$CoBr_2$	0,32—5,05	10,70	95,0—142,3	218,9
10	$Co(NO_3)_2$	0,39—2,73	16,40	98,6—145,7	183,1
11	$Zn(NO_3)_2$	0,39—3,85	?	100,7—189,1	189,5
12	CdJ_2	0,70—1,50	2,10	176,8—183,3	366,3
13	$CuCl_2$	0,13—0,37	0,58	68,4 (?); 66,4	134,5
14	$CuBr_2$	0,49	0,68	195	223,5

Nr.	Salz	Untersuchte Konzentration g Salz in 100 g Lös.-Mittel	Löslichkeit beim Siedep. in %	Gefundenes Mol.-Gew.	Theoret. Mol.-Gew.
15	$HgCl_2$	0,90—19,23	46,00	231,0—265,0	271,0
16	$HgBr_2$	1,14— 6,94	24,00	296,2—318,0	360,0
17	HgJ_2	1,06— 1,76	2,30	385,0—404,2	454,0
18	$Hg(O_3N)_2$	0,56— 1,68	2,30	250	252,1
19	$SnCl_2$	0,41— 3,18	15,70	108,0—124,0	190,0
20	$BiCl_3$	0,66— 6,21	?	189,1—270,0	314,8

2. Die molekulare Siedepunktserhöhung wurde zu 20,61 gefunden, bei Verwendung von Naphtalin, Diphenylamin, Benzil und Kampfer als Normalsubstanzen. Daraus berechnet sich die Verdampfungswärme zu $w = 105{,}3$.

3. Die Gesetze, die in wäßriger Lösung Gültigkeit haben und die Dissoziationserscheinungen erklären, lassen sich auf die Lösungen in Methylacetat nur zum Teil übertragen. Die Größe des Dissoziationsgrades der in diesem Lösungsmittel gelösten Salze nimmt mit dem Wechsel der Konzentration in den meisten Fällen einen anderen Verlauf wie in wäßrigen Lösungen.

4. Nach weiteren Beobachtungen darf vielleicht vermutet werden, daß die Unmöglichkeit, gewisse Salze wasserfrei zu erhalten, bei einigen Unregelmäßigkeiten mit ins Spiel kommt.

Zum Schlusse gestatten wir uns, dem Direktor des chemischen Laboratoriums, Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. Alex. Naumann, zu danken für die bereitwillige Überlassung der zu vorliegender Arbeit nötigen Chemikalien und Apparate.

Giessen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Sayago (Uruguay), 1. Juni 1908.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XC. Zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile;

von

C. W. Hübner.

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche bezwecken, einige Lücken in der Untersuchung des bereits ziemlich durchgearbeiteten Gebietes der dimolekularen Nitrile auszufüllen; sie sind auf Anregung und unter freundlicher Mitwirkung des Herrn Professor Dr. E. v. Meyer ausgeführt worden.

Einwirkung von Carbanil auf Dinitrile.

Die Einwirkung von Carbanil auf Dinitrile ist bereits von v. Meyer[1]) zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht worden, die in ihren Resultaten, besonders beim Acetodinitril, in mancher Beziehung von der nachstehend aufgeführten abweicht. v. Meyer kam bei der Vereinigung von Diacetodinitril und Carbanil, die er in einer erwärmten Lösung von trocknem Benzol ausführte, nach nicht ermittelten Bedingungen zu drei verschiedenen, isomeren Additionsprodukten von den Schmelzpunkten 121°—122°, 150° und 229°. Die Analysen dieser drei Körper stimmten sämtlich auf die Formel $C_{11}H_{11}N_3O$ des berechneten Additionsproduktes. Dagegen ergab sich bei meinen Versuchen, die ebenso, wie die von v. Meyer, aber in absolut ätherischer Lösung und ohne Erwärmung des Lösungsmittels ausgeführt wurden, trotz häufiger Wiederholung immer nur eine Verbindung, die, mehrmals aus absolutem Alkohol umkristallisiert, feine weiße Nädelchen vom Schmp. 148° bildete. Sie ist also wahrscheinlich identisch mit der von v. Meyer gefundenen vom Schmp. 150°. Ihre Analyse stimmte ebenfalls

[1]) Dies Journ. [2] 52, 91.

auf die Formel $C_{11}H_{11}N_3O$; nachstehend die erhaltenen Resultate:

0,1297 g Substanz gaben 0,3110 CO_2 und 0,0683 g H_2O.
0,1020 g Substanz gaben 18,4 ccm N bei 13° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}N_3O$:	Gefunden:
C	65,67	65,40 %
H	5,47	5,90 „
N	20,89	20,86 „
O	7,97	— „ .

Die verschiedenen Resultate bei v. **Meyers** und meiner Darstellung obigen Additionsproduktes scheinen demnach auf der Anwendung verschiedener Temperaturen beim Lösen der Ingredienzien zu beruhen.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l}CH_3C{:}NH \\ \quad | \\ \quad CH_2CN\end{array} + C_6H_5N{:}CO \longrightarrow \begin{array}{l}CH_3C{:}N\text{—}CONHC_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CH_2CN\end{array}$$

Weiter stellte v. **Meyer**[1]) fest, daß eine Einwirkung von Carbanil auf Benzoacetodinitril in Benzollösung erst bei einer Temperatur von 125° stattfindet, und das so entstehende Additionsprodukt aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 192° kristallisiert. Es gelang mir jedoch auch hier, ohne Anwendung von Wärme zu dem gleichen Resultate zu kommen und zwar, wie folgt:

1,5 g Benzoacetodinitril werden in absolutem Äther gelöst; die klare Lösung wird mit 1,3 g Carbanil versetzt und der Äther im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure verdunstet. Die zurückbleibende Kristallmasse kristallisiert aus Alkohol in schönen, weißen Nädelchen, die nach mehrmaligem Reinigen den konstanten Schmelzp. 190° zeigen. Der Körper erwies sich als schwerlöslich in Alkohol und ergab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

0,1445 g Substanz gaben 0,3859 g CO_2 und 0,0727 g H_2O.
0,1173 g Substanz gaben 16,4 ccm N bei 18° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O$:	Gefunden:
C	73,00	72,83 %
H	4,94	5,63 „
N	15,97	15,93 „ .

Die Reaktion verläuft genau wie beim Acetodinitril.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 106.

Einwirkung von Phenylsenföl auf Dinitrile.

In gleicher Weise wie Carbanil wirkt Phenylsenföl auf Dinitrile unter Bildung von Additionsprodukten ein; nur geht hier die Addition nicht so leicht vor sich. Denn es glückt nicht, mit Hilfe von Lösungsmitteln die beiden Komponenten in die neue Verbindung überzuführen, vielmehr muß das Phenylsenföl direkt mit den Dinitrilen auf höhere Temperatur erhitzt werden. Bei Anwendung von Acetodinitril wurde folgendermaßen verfahren:

0,82 g Diacetodinitril werden im Reagensglas mit 1,35 g Phenylsenföl gemischt und etwa eine Stunde lang im Ölbade auf 140°—150° erhitzt. Eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, da sonst unter Ammoniakentwickelung Zersetzung eintritt. Die Schmelze, welche beim Erkalten erhärtet, wird pulverisiert und mehrmals aus heißem Alkohol, in welchem sie schwer löslich ist, umkristallisiert. Das analysenreine Präparat zeigt den konstanten Schmelp. 192° und kristallisiert in kleinen, orangegelben Nadeln.

0,1133 g Substanz gaben 0,2533 g CO_2 und 0,0572 g H_2O.
0,0845 g Substanz gaben 14,5 ccm N bei 22° und 759 mm Druck.
0,2021 g Substanz gaben 0,2116 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}N_3S$:	Gefunden:
C	60,83	60,97 %
H	5,07	5,65 „
N	19,35	19,41 „
S	14,75	14,37 „.

Die Addition verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2.C{:}NH \\ | \\ CH_2.CN \end{array} + C_6H_5.N{:}CS \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2.C{:}N.CS.NH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.CN \end{array}.$$

Wendet man anstatt Acetodinitril Benzoacetodinitril an, so erhält man einen Körper von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{:}N.CS.NH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.CN \end{array}.$$

Er entsteht, wenn man ein Gemisch von 1,44 g Benzoacetodinitril und 1,35 g Phenylsenföl im Ölbade etwa eine Stunde lang auf 150° erhitzt. Die gelbe Schmelze erstarrt beim Erkalten und liefert nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen in zitronengelben Nädelchen kristallisierenden

Körper vom Schmelzp. 166°. Dieser ist, im Gegensatz zu der Verbindung aus Acetodinitril und Phenylsenföl, leicht löslich in Alkohol.

Nachstehend die Analysenresultate:

0,1734 g Substanz gaben 0,4339 g CO_2 und 0,0746 g H_2O.
0,1061 g Substanz gaben 14,1 ccm N bei 23° und 753 mm Druck.
0,1837 g Substanz gaben 0,1528 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2S$:	Gefunden:
C	68,82	68,24 %
H	4,66	4,82 „
N	15,05	14,84 „
S	11,47	11,42 „ .

Entschwefelung der Verbindung aus Benzoacetodinitril und Phenylsenföl.

1 g der Verbindung aus Benzoacetodinitril und Phenylsenföl vom Schmelzp. 166° wird in alkoholischem Ammoniak gelöst und mit einem Überschuß von Bleioxyd im Bombenrohr ca. 5 Stunden lang auf 140°—150° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wird sein Inhalt in einer Schale zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Benzol ausgezogen. Beim Verdampfen des Benzols kristallisiert der neue Körper in weißen Blättchen aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol den konstanten Schmelzp. 178° zeigen. Eine angestellte Probe ergab die vollständige Schwefelfreiheit dieses Körpers. Die Reaktion verläuft folgendermaßen:

$$C_{16}H_{12}N_2S + H_2NH = C_{16}H_{12}N_2NH + H_2S.$$

Die Stickstoffbestimmung des Guanidinderivates ergab folgendes Resultat:

0,1223 g Substanz gaben 23,1 cmm N bei 22° und 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2NH$:	Gefunden:
N	21,37	21,24 % .

Nitrosoverbindung des Additionsproduktes von Benzoacetodinitril und Phenylsenföl.

Leitet man in die kalte Eisessiglösung von 2 g der Verbindung von Benzoacetodinitril und Phenylsenföl salpetrige Säure, aus arseniger Säure und Salpetersäure gewonnen, ein, so scheidet sich bald, während die Flüssigkeit sich dunkel färbt, ein gelber Körper aus, der bei weiterem Einleiten, wobei der Eisessig sich erwärmt, wieder verschwindet. Erst beim

Erkalten der Eisessiglösung und nach Beendigung des Einleitens fällt der Körper wieder aus; er kristallisiert in zitronengelben Nadeln und zeigt, mehrmals aus Eisessig umkristallisiert, den konstanten Schmelzp. 231°. In Kalilauge löst er sich mit dunkelroter Farbe. Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,0795 g Substanz gaben 12,1 ccm N bei 9° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_4OS$:	Gefunden:
N	18,18	18,13 %.

Die Reaktion bei Bildung des Körpers verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.\underset{\displaystyle CH_2.CN}{\overset{\displaystyle |}{C}}{:}N.CS.NHC_6H_5 + H.O.NO = C_6H_5.\underset{\displaystyle CH_2.CN}{\overset{\displaystyle |}{C}}{:}N.CS.N(NO).C_6H_5 + H_2O$$

Einwirkung von Dicyandiamid auf Acetodinitril.

v. Meyer[1]) hat bereits über die Einwirkung von Cyanamid auf Acetodinitril Versuche angestellt. Dabei ergab sich, daß sich beide Körper nicht, wie erwartet, zu einem Additionsprodukte, sondern unter Abspaltung von NH_3 und Aufnahme von H_2O zu einem Kondensationsprodukt vereinigten, und zwar nach folgender Gleichung:

$$2C_4H_6N_2 + CN.NH_2 + H_2O = H_3N + C_9H_{10}N_4O.$$

Um das Verhalten von Dicyandiamid zu Acetodinitril festzustellen, wurde folgendermaßen verfahren:

2 g Dicyandiamid werden mit 2 g Acetodinitril im Mörser innig gemischt und mit Hilfe eines Ölbades im Reagensglas ca. eine Stunde lang auf etwa 150° erwärmt, wobei eine lebhafte Ammoniakentwickelung stattfindet. Sobald diese aufgehört hat, läßt man die gelbe Schmelze erkalten und kristallisiert sie so lange aus heißem Wasser, unter Zusatz von Tierkohle, um, bis man einen in schönen, weißen Nadeln kristallisierenden Körper vom Schmelzp. 291° erhält.

Nimmt man nun an, daß die Reaktion auch hier unter Austritt von NH_3, wie beobachtet, und infolge des Erhitzens mit Wasser unter Eintritt von H_2O vor sich geht, so müßte sie nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_4H_6N_2 + C_2N_4H_4 + H_2O = NH_3 + C_6H_9N_5O.$$

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 92.

Die Elementaranalyse des Körpers vom Schmelzp. 291° ergab jedoch, trotz häufiger Wiederholungen, hinsichtlich des Kohlenstoffs keine befriedigenden Resultate.

1. 0,1485 g Substanz gaben 0,2489 g CO_2 und 0,0746 g H_2O.
2. 0,1490 g Substanz gaben 0,2498 g CO_2 und 0,0782 g H_2O.
   0,0946 g Subst. gaben 33,7 ccm N bei 12° und 753 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_9N_5O$:		Gefunden: 1.	2.
C	43,11	45,71	45,72 %
H	5,39	5,63	5,83 „
N	41,91	41,89	— „.

Wenngleich die Werte für den Kohlenstoff wenig befriedigten, wurde doch auf Grund der gut stimmenden Resultate für Wasserstoff und Stickstoff an obiger Annahme bez. des Verlaufs der Reaktion festgehalten; sie fand dann auch ihre Bekräftigung in der Analyse des Platinsalzes der Verbindung, das folgendermaßen erhalten wurde:

Etwa 2 g der Verbindung aus Dicyandiamid und Diacetodinitril werden in verdünnter Salzsäure in der Hitze gelöst; die Lösung wird nach dem Filtrieren mit einem Überschuß von Platinchloridlösung versetzt und nochmals aufgekocht. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Platinsalz in schönen, goldgelben Nadeln ab, die abfiltriert, mit kaltem H_2O bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und getrocknet, unter Zersetzung bei 240° schmelzen.

Die Analyse des Platinsalzes ergab folgende Resultate:

0,3178 g Substanz gaben 0,0826 g Pt.
0,1878 g Substanz gaben 0,1326 g CO_2 und 0,0466 g H_2O.
0,2030 g Substanz gaben 32,0 ccm N bei 11° u. 757 mm Druck.

Berechnet für $PtCl_4[(C_6N_5H_9O)HCl]_2$:		Gefunden:
Pt	26,21	25,99 %
C	19,35	19,25 „
H	2,42	2,19 „
N	18,81	18,71 „.

Eine Konstitutionsformel für die Verbindung: $C_6H_4N_5O$ aufzustellen, erscheint verfrüht.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

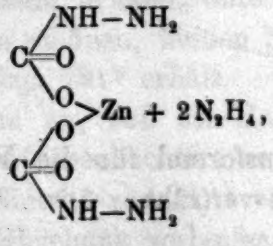
88. Über die Einwirkung von Zink auf Hydrazinhydrat;

von

E. Ebler und E. Schott.

Zink und Hydrazinhydrat reagieren miteinander bei Luftzutritt unter Bildung einer weißen, ausgezeichnet kristallisierenden Substanz.[1]) Es lag die Vermutung nahe, daß dieser Körper ein dem früher[2]) beschriebenen Zinkhydroxylamit analoges Zinkdiamid sei.

Zunächst konnten wir feststellen, daß Zink und Hydrazinhydrat bei sorgfältigem Abschluß der Luft nicht aufeinander einwirken; eine deutliche Reaktion unter Gasentwicklung findet dagegen statt, wenn man Zinkstücke, halb mit Hydrazinhydrat bedeckt, unter Luftzutritt stehen läßt. Es bildet sich dabei kein Ammoniak, und das entweichende Gas besteht aus Wasserstoff und nicht aus Stickstoff. Es wird also kein Hydrazin dabei oxydiert, ein Umstand, der bei der Notwendigkeit des Luftzutritts für das Gelingen der Reaktion zunächst auffällig war. Es stellte sich jedoch heraus, daß es nicht der Luftsauerstoff, sondern die Kohlensäure ist, welche zur Bildung des kristallinischen Produktes aus Zink nnd Hydrazinhydrat führt. Die Analyse des Salzes zeigte auch einen wesentlichen Gehalt an Kohlensäure, und ergab im übrigen folgende Zusammensetzung des Salzes:

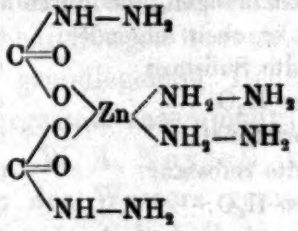


[1]) Wir verdanken diese Angabe einer gütigen Privatmitteilung von Herrn Geheimrat Curtius.

[2]) Siehe dies. Journ. [2] 78, 327 (1908).

wonach der Körper das neutrale Zinksalz der Hydrazinmonocarbonsäure, mit 2 Mol. Hydrazin kristallisierend, ist.

Daß neutrale Zinksalze, mit Ausnahme des Zinknitrats, 2 Mol. Hydrazin anlagern können, haben neuerdings H. Franzen und O. v. Mayer[1]) gezeigt. Man kann sich das Salz im Sinne der Wernerschen Theorie mit Nebenvalenzen am Zink vorstellen, und gelangt dann zu folgender Konstitution:



wonach die Substanz das „Dihydrazinat des neutralen hydrazinmonocarbonsauren Zinks" ist.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich; in dieser Lösung läßt sich jedoch die Kohlensäure nicht direkt durch Zusatz von Erdalkalichloriden nachweisen, weil die hydrazinmonocarbonsauren Salze der Erdalkalien in Wasser löslich sind.[2]) Erst beim Kochen tritt hydrolytische Spaltung ein, unter Abscheidung von Erdalkalicarbonat.

Die Zinkbestimmungen wurden durch vorsichtiges Glühen des Salzes im Porzellantiegel unter der Bunsenflamme ausgeführt. Man beobachtet hierbei eine Glüherscheinung, die, an einer Stelle ansetzend, sich ohne weitere Wärmezufuhr durch die ganze Substanz fortsetzt.

Das Ergebnis der Analysen war:

I.	Angewandte Substanz:	0,2475 g	Die Theorie erfordert: 23,29 % Zn
	Gewogenes ZnO:	0,0725 g	
	Daraus berechnet:	23,5 % Zn	
II.	Angewandte Substanz:	0,1961 g	
	Gewogenes ZnO:	0,0572 g	
	Daraus berechnet:	23,4 % Zn	

Die Kohlensäurebestimmungen wurden durch Kochen des Salzes mit Salzsäure und Absorbieren der entweichenden Kohlensäure mit Natronkalk ausgeführt.

I.	Angewandte Substanz:	0,1524 g
	Gewogenes CO_2:	0,0482 g
	Daraus berechnet CO_2:	31,6 %

[1]) Ztschr. f. anorgan. Chem. 60, 275 (1908).

[2]) R. Stollé und K. Hoffmann, Ber. 37, 4523 (1904) und bei K. Hofmann, Inaug.-Diss., Heidelberg 1906, S. 40.

II. Angewandte Substanz: 0,2020 g
Gewogenes CO_2: 0,0641 g
Daraus berechnet CO_2: 31,7 %; Theorie: 31,54 % CO_2.

Eine Kohlenstoffverbrennung hatte folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0,2141 g
Gewogenes CO_2: 0,0690 g
Daraus berechnet: 8,8 % C
Theorie: 8,60 % C.

Die Wasserstoffbesttmmungen, die durch Verbrennen mit Kupferoxyd ausgeführt wurden, ergaben folgendes:

I. Angewandte Substanz: 0,2141 g
Gewogenes H_2O: 0,0967 g
Daraus berechnet: 5,0 % H.

II. Angewandte Substanz: 0,1558 g
Gewogenes H_2O: 0,0774 g
Daraus berechnet: 5,1 % H
Theorie: 5,01 % H.

Die Hydrazinbestimmungen wurden durch Titrieren mit $^1/_{10}$ norm.-Jodlösung unter Zusatz von Natriumbicarbonat und Stärke bis zur bleibenden Blaufärbung ausgeführt. Die $^1/_{10}$ n-Jodlösung wurde mit frisch hergestellter $^1/_{10}$ n-Hydrazinsulfatlösung eingestellt.[1])

20 ccm $^1/_{10}$ n-Hydrazinsulfatlösung brauchten 19,6 ccm Jodlösung.

Analyse I.

Angewandte Substanz: 0,0367 g
Gebraucht $^1/_{10}$ n-Jodlösung: 19,90 ccm
Daraus berechnet N_2H_4: 44,3 %.

Analyse II.

Angewandte Substanz: 0,0358 g
Gebrauchte Jodlösung: 20,01 ccm
Daraus berechnet: 45,6 % N_2H_4
Theorie: 45,88 % N_2H_4.

Stickstoffbestimmungen nach Dumas ergaben:

I. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt:
Angewandte Substanz: 0,0901 g
Gemessener Stickstoff 29,4 ccm ($t = 18°$, $b = 764$ mm)
Das ergibt 37,9 % Stickstoff
Theorie 40,1 % Stickstoff.

II. Substanz mit Bleichromat verbrannt:
Angewandte Substanz: 0,0809 g
Gemessener Stickstoff 26,3 ccm ($t = 17°$, $b = 764$ mm)
Das ergibt 38 % Stickstoff
Theorie 40,1 % Stickstoff.

Heidelberg, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

[1]) R. Stollé, dies. Journ. [2] 66, 332 (1902).

Bericht
des internationalen Atomgewichtsausschusses 1909.

Seit der Veröffentlichung unseres letzten Berichtes sind mehrere wichtige Abhandlungen über Atomgewichte erschienen, welche Daten von grundlegender Bedeutung enthalten. Sie lassen sich folgendergestalt zusammenzufassen.

Wasserstoff. W. A. Noyes[1]) hat fünf Reihen vollständiger Synthesen des Wassers gemacht. Die erste erwies sich als fehlerhaft und ist deshalb vom Verf. nicht mitgeteilt worden. Die vier brauchbaren Reihen ergeben H = 1,00787 im Mittel, während Morley 1,00762 erhalten hatte. Das allgemeine Mittel dieser Bestimmungen unter Berücksichtigung aller ältern zuverlässigen Daten ist 1,00779. Daher ist der abgerundete Wert 1,008 in der Tabelle beibehalten worden.

Chlor. Noyes und Weber[2]) haben die Synthese des Chlorwasserstoffs durchgeführt, indem sie den Wasserstoff in Palladium, das Chlor in Kaliumplatinchlorid und den gebildeten Chlorwasserstoff wogen. Aus dem Verhältnis H:Cl folgt Cl = 35,458, wenn H = 1,00779 gesetzt wird. Aus dem Verhältnis H:HCl folgt Cl = 35,457.

Die gleichen Verhältnisse sind von Edgar[3]) nach einem andern Verfahren gemessen worden. Der Wasserstoff wurde wie oben in Palladium gewogen, das Chlor war aber durch Elektrolyse geschmolzenen Silberchlorids hergestellt und als Flüssigkeit gewogen worden. In zwei Versuchen wurde der Chlorwasserstoff unmittelbar, in zwei andern absorbiert in Wasser gewogen. Es folgt Cl = 35,468 aus dem Verhältnis H:Cl und Cl = 35,467 aus dem Verhältnis H:HCl. Mit Morleys Wert für H kommen diese Zahlen noch näher an 35,46. Aus allen diesen Daten ergibt sich Cl = 35,46 der Wahrheit so nahe kommend, als gegenwärtig behauptet werden

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 1718.
[2]) Daselbst 30, 13,
[3]) Proc. Roy. Soc. 81 A, 216.

kann. Hierbei sind die frühern Messungen von Edgar und Dixon und die Dichtebestimmungen von Guye und Gazarian eingeschlossen.

Schwefel. Nach einer privaten Mitteilung von Prof. Guye haben Baume und Perrot aus 18 Bestimmungen der Dichte des Schwefelwasserstoffs den Wert $S = 32{,}070$. Eine frühere Bestimmung von Baume[1]) (Baume bestimmte auch die Dichten von Methyläther und Methylchlorid) hatte niedrigere Werte für S ergeben. Doch stimmt die Zahl 32,07 sehr gut überein mit dem von Richards und Jones erhaltenen Wert, falls Ag = 107,88 gesetzt wird, und ist zweifellos der Wahrheit sehr nahe.

Blei. Bestimmungen von Baxter und Wilson[2]) aus der Analyse des Chlorides ergeben mit Ag = 107,88 den Wert Pb = 207,10. Dieser Wert ist viel höher, als der bisher angenommene.

Cadmium. Blum[3]) hat das Atomgewicht durch die Umwandlung des Oxyds in das Sulfid zu bestimmen versucht. Die Ergebnisse gehen von 112,50 bis 112,88 und beanspruchen keine große Bedeutung.

Tellur. Baker und Bennet[4]) teilen in einer ausgedehnten Untersuchung Bestimmungen nach zwei neuen Methoden mit. Indem sie Tellurdioxyd mit Schwefel solcher Gestalt erhitzten, daß nur Schwefeldioxyd entweichen konnte, ermittelten sie das Verhältnis $TeO_2 : SO_2$. Aus 25 Bestimmungen folgt im Mittel Te = 127,609. Durch unmittelbare Umwandlung des Tellurs in das Tetrabromid erhielten sie Te = 127,601 (Br = 79,96). Für Br = 79,92 ergibt dies Te = 127,54. Einige Analysen des Tetrachlorids, deren Einzelheiten nicht mitgeteilt sind, ergaben Werte zwischen 127,58 bis 127,64. Auf Grundlage der neueren Werte für Ag, Cl und Br, und mit Rücksicht auf die ältern Bestimmungen von Pellini, Gutbier, Köthner, Noris, Scott, Staudenmaier u. a. scheint die abgerundete Zahl 127,5 die angemessenste zu sein.

[1]) Journ. Chim. Phys. 6, 1.
[2]) Proc. Amer. Acad. 43, 365.
[3]) Thesis, Univ. of Pennsylvania 1908.
[4]) Journ. Chem. Soc. 91, 1849.

Indessen fand Marckwald[1]), vgl. die Kritik von Baker[2]) durch sorgfältige Entwässerung der Tellursäure Werte zwischen 126,65 bis 126,94. Das Mittel aus fünf von den sechs angestellten Versuchen, unter Verwerfung des kleinsten, ergibt sich Te = 126,85. Diese Zahl liegt unterhalb des Atomgewichts des Jodes und paßt daher in die periodische Anordnung. Berücksichtigt man aber die allgemeine Übereinstimmung der andern Bestimmungen, so kann man Marckwalds Ergebnis nicht als endgültig annehmen. Somit ist die Erörterung über Tellur noch nicht erledigt.

Rhodium. Hüttlinger[3]) hat in Gutbiers Laboratorium Rhodiumpentaminchlorid in drei Bestimmungen mit Wasserstoff reduziert. Seine Ergebnisse, die von vorläufiger Beschaffenheit zu sein scheinen, stimmen im wesentlichen mit denen von Seubert und Kobbe überein, deren Wert seit 1890 angenommen worden ist. Es bedarf keiner Änderung dieser Zahl.

Palladium. Wörnle[4]) führte Analysen des Palladosaminchlorids aus, zwei durch Reduktion in Wasserstoff, drei durch Elektrolyse. Der Mittelwert war Pd = 106,708 und ist vermutlich mit den alten Werten für N und Cl berechnet worden.

Haas[5]) hat aus ähnlichen Reduktionen des Bromids Pd = 106,75 gefunden, berechnet mit N = 14,037 und Br = 79,953. Diese Arbeiten sind unter Gutbiers Leitung ausgeführt worden, ebenso solche von Krell. Die Ergebnisse stimmen untereinander und mit Ambergs Bestimmungen überein und sind wahrscheinlich auch richtig. Mit den neuern Werten für N und Cl berechnet, ergeben sie sehr nahe Pd = 106,7 mit einer Unsicherheit nicht über 0,05.

Kemmerer hat unter der Leitung von Edg. Smith[6]) niedrigere Werte gefunden. Palladosaminchlorid gab bei der Reduktion mit Wasserstoff Pd = 106,399 und 106,442 als Mittelwerte zweier Reihen. Aus dem Cyanid wurde Pd = 106,458 erhalten. Nimmt man die 15 Bestimmungen als eine Reihe, so ist deren Mittel Pd = 106,434. Die oben angeführten

[1]) Ber. 40, 4780 (1907).
[2]) Chem. News 97, 209 (1908). [3]) Dissert. Erlangen 1907.
[4]) Sitzungsber. phys. med. Soc., Erlangen 38, 296.
[5]) Dissert. Erlangen 1908. [6]) Thesis, Univ. of Pennsylvania.

Zahlen stimmen besser überein und scheinen zuverlässiger, wenigstens soweit man augenblicklich urteilen kann. Kemmerers Werte sind mit N = 14,01 und Cl = 35,473 berechnet worden.

Europium. Analysen des Sulfats mit $8H_2O$ ergaben Jantsch[1]) Eu = 152,03, für S = 32,06 und H = 1,008. Die runde Zahl 152 ist in der Tabelle beibehalten worden, da eine größere Genauigkeit wahrscheinlich nicht in Frage kommt.

Erbium. Hofmann und Burger[2]) haben durch wiederholte Fraktionierung von Erbiumverbindungen ein Oxyd von etwas höherm Verbindungsgewicht als die alte Erbia erhalten. Das hierdurch angedeutete neue Element haben sie Neo-Erbium genannt, und sie finden aus der Synthese des Sulfats das wahrscheinliche Atomgewicht 167,43. Vorläufig ist der abgerundete Wert 167,4 in die Tabelle aufgenommen worden, bis vollständigere Angaben vorliegen werden.

Ytterbium. Daß das alte Ytterbium ein Gemisch aus zwei Elementen ist, wurde von Urbain in Paris[3]) und Auer von Welsbach in Wien[4]), beinahe gleichzeitig und unabhängig nachgewiesen. Urbain nannte in seiner frühern Arbeit die beiden Elemente Neoytterbium und Lutetium und gab ihnen die annähernden Atomgewichte 170 und 174. In seiner zweiten Arbeit teilt Urbain Atomgewichte für eine Reihe von Yttriumfraktionen mit, die von 107,6 bis 174,02 gehen. Auer von Welsbach, dessen Arbeit später erschien, nennt die beiden Elemente Aldebaranium und Cassiopeium mit den Atomgewichten 172,90 und 174,23. Da Urbain die Priorität hat, so sind seine Namen vorgezogen worden; die Atomgewichte bedürfen indessen noch genauerer Bestimmung. Urbain bemerkt gelegentlich, daß Thulium ein Atomgewicht unter 168,5 hat.

Niobium. Eine übereinstimmende Reihe von Bestimmungen, die unter Edg. Smiths Leitung (private Mitteilung; die Einzelheiten werden bald veröffentlicht werden) gemacht worden sind, ergaben das Atomgewicht 93,5. Dies ist niedriger, als der bisher angenommene Wert.

Radium. Thorpe[5]) hat das Atomgewicht des Radiums durch Analyse des Chlorids bestimmt. Das Mittel seiner Messungen ergibt für Ag = 107,88 und Cl = 35,46 den Wert Ra = 226,64. Indessen zieht Thorpe selbst den neuern Wert von Frau Curie vor, die mit größern Substanzmengen gear-

---

[1]) Compt. rend. 146, 473. [2]) Ber. 41, 308.

[3]) Compt. rend. 141, 759, 4. Nov. 1907; Compt. rend. 146, 406, und Chemiker-Ztg. 32, 730).

[4]) Monatsh. f. Chem. 29, 181, Febr. 1908, der Akademie vorgelegt am 19. Dez. 1007.

[5]) Proc. Roy. Soc. 80 A, 298.

beitet hat, und sieht seine Messungen nur als Bestätigungen an. Der neuberechnete Wert ist Ra = 226,4.

Der Atomgewichtsausschuß hat in seinem Bericht für 1908 darauf hingewiesen, daß eine allgemeine Revision der Atomgewichte notwendig geworden war, und diese ist jetzt für die vorliegende Tabelle vorgenommen worden. Die neuern Untersuchungen hatten gezeigt, daß die fundamentalen Werte der Verbesserung bedurften, und daß hierdurch viele andere Atomgewichte beeinflußt wurden, wenn auch die notwendigen Änderungen sich schließlich als weniger einschneidend erwiesen haben, als anfangs angenommen wurde. Viele Zahlen konnten unverändert bleiben, und nur in wenigen Fällen sind die Änderungen erheblich, wie die nachfolgende Tabelle ausweist. Doch war jedenfalls eine sorgfältige Untersuchung notwendig, und die gegenwärtige Tabelle enthält deren Ergebnisse.

Die Grundwerte der Atomgewichte, auf welche die andern bezogen worden sind, wurden folgendermaßen angenommen:

H = 1,008	Br = 79,916
C = 12,000	Ag = 107,880
N = 14,007	K = 39,059
Cl = 35,460	S = 32,070.

Vielleicht ist der Wert für Silber um ein Kleines zu niedrig, 3 bis 5 Einheiten der dritten Stelle. Eine Kombination der besten Messungen ergibt Ag = 107,883. In diesem Falle wie in den andern enthält die Tabelle nur die zweite Dezimalstelle, da die dritte unsicher ist. Demgemäß ist K = 39,10, N = 14,01, Br = 79,92 usw. gesetzt worden. Nur beim Wasserstoff ist die dritte Stelle beibehalten worden.

Bei der Einbeziehung der anderen Atomgewichte sind im allgemeinen die Zahlen von Richards[1]) und seinen Mitarbeitern in den Vordergrund gestellt worden. Ihnen kommt sicherlich das höchste Gewicht zu, wenn sie auch nicht ausschließlich benutzt werden sollten. Die Arbeiten von Guye und seinen Mitarbeitern in Genf, und ebenso die neuen Bestimmungen des Verhältnisses zwischen Chlor und Wasserstoff sind von sehr großer Wichtigkeit. Arbeiten dieser Art werden uns zu der höchsten Sicherheit führen. In mehreren Laboratorien werden gegenwärtig wichtige Arbeiten über die Atomgewichte ausgeführt, und unsere Kenntnis dieser Konstanten wird sicherlich innerhalb einer nahen Zukunft sehr erheblich an Genauigkeit zunehmen.

---

[1]) Ein ausgezeichneter Überblick über die Arbeiten aus Harvard von Richards findet sich im Journ. Chim. Phys. 6, 92.

(gez.) Clarke, Ostwald, Thorpe, Urbain.

1909.

Internationale Atomgewichte.

Ag	Silber	107,88	N	Stickstoff	14,01
Al	Aluminium	27,1	Na	Natrium	23,00
Ar	Argon	39,9	Nb	Niobium	93,5
As	Arsen	75,0	Nd	Neodymium	144,3
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Baryum	137,37	O	Sauerstoff	16,00
Be	Beryllium	9,1	Os	Osmium	190,9
Bi	Wismut	208,0	P	Phosphor	31,0
Br	Brom	79,92	Pb	Blei	207,10
C	Kohlenstoff	12,00	Pd	Palladium	106,7
Ca	Calcium	40,09	Pr	Praseodymium	140,6
Cd	Cadmium	112,40	Pt	Platin	195,0
Ce	Cerium	140,25	Ra	Radium	226,4
Cl	Chlor	35,46	Rb	Rubidium	85,45
Co	Kobalt	58,97	Rh	Rhodium	102,9
Cr	Chrom	52,1	Ru	Ruthenium	101,7
Cs	Caesium	132,81	S	Schwefel	32,07
Cu	Kupfer	63,57	Sb	Antimon	120,2
Dy	Dysprosium	162,5	Sc	Scandium	44,1
Er	Erbium	167,4	Se	Selen	79,2
Eu	Europium	152,0	Si	Silicium	28,3
F	Fluor	19,0	Sm	Samarium	150,4
Fe	Eisen	55,85	Sn	Zinn	119,0
Ga	Gallium	69,9	Sr	Strontium	87,62
Gd	Gadolinium	157,3	Ta	Tantal	181,0
Ge	Germanium	72,5	Tb	Terbium	159,2
H	Wasserstoff	1,008	Te	Tellur	127,5
He	Helium	4,0	Th	Thorium	232,42
Hg	Quecksilber	200,0	Ti	Titan	48,1
In	Indium	114,8	Tl	Thallium	204,0
Ir	Iridium	193,1	Tu	Thulium	168,5
J	Jod	126,92	U	Uran	238,5
K	Kalium	39,10	V	Vanadium	51,2
Kr	Krypton	81,8	W	Wolfram	184,0
La	Lanthan	139,0	X	Xenon	128
Li	Lithium	7,00	Y	Yttrium	89,0
Lu	Lutetium	174	Yb	Ytterbium (Neoytterbium)	172
Mg	Magnesium	24,32	Zn	Zink	65,37
Mn	Mangan	54,93	Zr	Zirkonium	90,6
Mo	Molybdän	96,0			

Berlinerblau und Turnbullsblau. I;

von

Erich Müller und **Theophil Stanisch.**

Einleitung.

Über die Zusammensetzung der als Berlinerblau und Turnbullsblau bezeichneten Verbindungen, welche beim Mischen der Lösungen einfacher Ferrisalze mit denen der komplexen Ferrocyanalkalisalze einerseits, der Lösungen einfacher Ferrosalze mit denen der komplexen Ferricyanalkalisalze andererseits sich bilden, herrscht trotz sehr zahlreicher Untersuchungen heute noch eine unbefriedigende Unklarheit, die um so mehr in Erscheinung tritt, je mehr man sich bemüht, die Resultate der verschiedenen Forscher in Einklang zu bringen.

Viele, selbst neuere Lehrbücher geben an, daß das Berlinerblau ein Ferriferrocyanid, das Turnbullsblau ein Ferroferricyanid sei, die man sich dann in der Weise entstanden zu denken hätte, daß Ferriion und Ferrocyanion oder Ferroion und Ferricyanion beim Zusammentreffen in wäßriger Lösung sich ausfällen. Diese Ansicht ist zwar die ursprünglichste und nächstliegende, indessen ist gegen dieselbe von verschiedenen Seiten eingewendet worden, daß Ferri- und Ferrocyanion, noch ehe sie sich vereinigen, sich in Ferro- und Ferricyanion umwandeln und letztere eine Verbindung eingehen können und umgekehrt, daß mit anderen Worten die Reaktion:

$$Fe''' + Fe(CN)_6'''' \rightleftarrows Fe'' + Fe(CN)_6''' \quad (1$$

beim Zusammentreffen der entsprechenden Ionen sowohl von links nach rechts, als auch von rechts nach links verlaufen kann.

Dann kann nämlich, ob man nun z. B. Ferrichlorid und Ferrocyankalium oder Ferrochlorid und Ferricyankalium in Lösung mischt, ebensowohl ein Ferriferrocyanid, als auch ein Ferroferricyanid gebildet werden, wodurch die Ansicht über

die Zusammensetzung des Berlinerblau und Turnbullsblau, die oben als die nächstliegende bezeichnet wurde, anfechtbar wird.

Wir werden denn auch weiter unten zeigen, daß bei der durch Gl. 1 gegebenen Reaktionsmöglichkeit in jedem Falle entweder nur Ferricyanide oder nur Ferrocyanide entstehen können. Dies haben bereits Hofmann[1]) und seine Mitarbeiter richtig heraus gefühlt. Wir kommen auf Grund physikochemischer Überlegungen zu demselben Schluß wie diese, daß es sich nämlich bei den blauen Verbindungen stets um Ferrocyanide handelt. Dagegen wird deren Behauptung, daß lösliches Berlinerblau und lösliches Turnbullsblau einerseits und unlösliches Berlinerblau und Turnbullsblau andererseits identisch seien, durch unsere Versuche widerlegt.

Theoretisches.

1. Bezeichnungsweise: Das Eisen kommt in den in Rede stehenden Verbindungen teils im Komplex mit 6 CN verbunden, teils als Eisenion vor. Im ersten Falle soll es intraradikal, im letzten extraradikal genannt werden. Als Symbol für das intraradikale wird im folgenden Fec, für das extraradikale Fe gesetzt, wenn im Zweifel gelassen wird, ob das Eisen zwei- oder dreiwertig ist. Soll hingegen auch hierüber eine Aussage gemacht werden, so wird für das zweiwertige ein o, für das dreiwertige ein i hinter Fe gesetzt.

Für Ferrocyankalium wird z. B. geschrieben K_4Feoc statt $K_4Fe^{II}(CN)_6$, für Ferricyankalium K_3Feic statt $K_3Fe^{III}(CN)_6$, entsprechend für die Ionen $Fe^{II}(CN_6)'''' = Feoc''''$ und $Fe^{III}(CN)_6''' = Feic'''$ und z. B. für eine Verbindung $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 = Fei_4Feoc_3$.

Für die einfachen Ionen des zwei- und dreiwertigen Eisens sind die üblichen Symbole $Fe^{..}$ und $Fe^{...}$ beibehalten worden, ebenso für Ferro- und Ferrichlorid die Symbole $FeCl_2$ und $FeCl_3$. Soll schlechthin von zwei- bzw. dreiwertigem Eisen die Rede sein, ohne Rücksicht darauf, ob extra- oder intraradikal, so wird das durch die Zeichen Fe^{II} und Fe^{III} zum Ausdruck gebracht.

---

[1]) Ann. Chem. 337, 1.

2. $Fe^{\cdot\cdot}$ steht zu $Feic'''$ und $Feoc''''$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ im Verhältnis von Reduktions- zu Oxydationsmittel. Die Reaktion

$$Fe^{\cdot\cdot} + Feic''' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Feoc'''' \quad (1$$

ist umkehrbar; im stabilen Gleichgewicht aber ist nur ein ganz bestimmtes Verhältnis der sich an demselben beteiligenden Stoffe möglich, d. h. es muß sein:

$$\frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}] \cdot [Feoc'''']}{[Fe^{\cdot\cdot}] \cdot [Feic''']} = k. \quad (A$$

Die Klammern bedeuten Konzentrationen. Die Gleichgewichtskonstante k läßt sich auf Grund vorliegender elektrochemischer Daten nach dem Vorgang von R. Abegg[1]) berechnen.

Die Tendenz der Ferriionen, unter Abgabe positiver Ladungen in Ferroion überzugehen, ist:

$$+ 0{,}71 + 0{,}058 \log \frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]} \text{ Volt}^2), \quad (B$$

diejenige der Ferrocyanionen, unter Aufnahme der von Ferrion abgegebenen positiven Ladungen sich in Ferricyanion zu verwandeln, ist:

$$- 0{,}41 - 0{,}058 \log \frac{[Feic''']}{[Feoc'''']} \text{ Volt}^3) \quad (C$$

Gleichgewicht kann nur bestehen, wenn die Summe beider Tendenzen gleich Null ist:

$$+ 0{,}71 - 0{,}41 + 0{,}058 \log \frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}] \cdot [Feoc'''']}{[Fe^{\cdot\cdot}] \cdot [Feic''']} = 0,$$

$$k = \frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}] \cdot [Feoc'''']}{[Fe^{\cdot\cdot}] \cdot [Feic''']} = \text{rund } 10^{-5}, \quad (A'$$

d. h. das Gleichgewicht:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Feoc'''' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + Feic''' \quad (1$$

liegt praktisch vollständig auf der rechten Seite.

3. Dieses Resultat könnte zu dem Schluß verleiten, daß beim Mischen einer Ferrisalz- und Ferrocyankaliumlösung eine praktisch vollständige Umwandlung in Ferrosalz- und Ferricyankaliumlösung stattfinde, während die letzten beiden praktisch unverändert bleiben, und daß infolgedessen in jedem

[1]) R. Abegg, Z. f. Elektrochem. 9, 569 (1903).
[2]) Z. f. phys. Chem. 26, 206 (1898) (rel. Zählung).
[3]) Schaum, Z. f. Elektrochem. 5, 316 (1899) (rel. Zählung).

Falle die aus $Fe^{\cdots}$ und $Feoc^{\prime\prime\prime\prime}$ oder $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Feic^{\prime\prime\prime}$ entstehenden Niederschläge, — das Berlinerblau und Turnbullsblau — Ferroferricyanide seien.

Ein derartiger Schluß wäre falsch. Aus der Beziehung A' könnte man nur dann mit Bestimmtheit folgern, daß $Fe^{\cdots}$ und $Feoc^{\prime\prime\prime\prime}$ sich in $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Feic^{\prime\prime\prime}$ umwandeln und letztere unverändert bleiben, wenn die Ionen als solche in Lösung bleiben. Da dies aber erfahrungsmäßig nicht der Fall ist, sondern Ionen unter Niederschlagbildung die Lösung verlassen, so kann die Beziehung allein keinen bestimmten Aufschluß über das Geschehen geben, sondern dazu gehört wesentlich noch die Kenntnis der Löslichkeitsprodukte der Anionen und Kationen. Aus folgender Betrachtung wird dies klar.

4. Wir konnten (s. weiter unten) feststellen, daß beim Vermischen genau äquimolekularer Mengen sowohl von $Fe^{\cdot\cdot}$ mit $Feic^{\prime\prime\prime}$, als auch von $Fe^{\cdots}$ mit $Feoc^{\prime\prime\prime\prime}$ ein blauer Niederschlag derselben empirischen Zusammensetzung KFeFec entsteht. Es wurde weiter festgestellt, daß in diesem das Eisen zur einen Hälfte zwei-, zur anderen dreiwertig ist. Daraus folgt, daß der Körper nach

$$F_1 = K\,Fei\,Feoc$$

oder

$$F_2 = K\,Feo\,Feic$$

zusammengesetzt sein muß, und es fragt sich nur, ob in dem einen Fall der eine, im anderen der andere gebildet wird, oder in beiden Fällen derselbe und welcher von beiden.

Denken wir uns diese beiden möglichen Verbindungen in folgender Weise dissoziierend:

$$F_1\colon K\,Fei\,Feoc \rightleftharpoons K^{\cdot} + Fe^{\cdots} + Feoc^{\prime\prime\prime\prime}$$

$$F_2\colon K\,Feo\,Feic \rightleftharpoons K^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} + Feic^{\prime\prime\prime},$$

so verlangt das Massenwirkungsgesetz für die mit F_1 bzw. F_2 gesättigten Lösungen:

$$k_1 = [K^{\cdot}] \cdot [Fe^{\cdots}] \cdot [Feoc^{\prime\prime\prime\prime}]$$
$$k_2 = [K^{\cdot}] \cdot [Fe^{\cdot\cdot}] \cdot [Feic^{\prime\prime\prime}].$$

Schüttelt man Wasser mit beiden festen Körpern F_1 und F_2 bis zur Sättigung, so wird deren Lösungstension ein Verhältnis:

$$\frac{[Fe^{\cdots}] \cdot [Feoc^{\prime\prime\prime\prime}]}{[Fe^{\cdot\cdot}] \cdot [Feic^{\prime\prime\prime}]} = \frac{k^1}{k_2} = c \qquad \text{(D}$$

herstellen, die Reaktion:

$$Fe''' + Feoc'''' \rightleftarrows Fe'' + Feic''' \quad (1$$

ein Verhältnis:

$$\frac{[Fe'''] \cdot [Feoc''''']}{[Fe''] \cdot [Feic''']} = k = 10^{-5}. \quad (A'$$

Nur wenn $c = k$ ist, werden F_1 und F_2 neben einander bestehen bleiben. Ist aber $c > k$, dann muß in der Lösung die Reaktion:

$$Fe''' + Feoc'''' \longrightarrow Fe'' + Feic''' \quad (1$$

sich abspielen, wodurch sie übersättigt an F_2, ungesättigt an F_1 wird: F_1 geht in Lösung, F_2 fällt aus, usf. Mit anderen Worten: F_1 wandelt sich in F_2 um, F_2 ist allein beständig. Das Umgekehrte wird der Fall sein, wenn $c < k$ ist, dann ist F_1 allein beständig.

Im ersten Falle $c = k$ wird dann auch beim Mischen der Lösungen von Fe''' mit $Feoc''''$ oder von Fe'' mit $Feic'''$ ein Gemisch von F_1 und F_2 entstehen, in dem das Mengenverhältnis beider von den Geschwindigkeiten, mit denen die Ionen zu den Niederschlägen zusammentreten und von der Geschwindigkeit, mit der sich das durch Gl. 1 gegebene Gleichgewicht einstellt, bestimmt wird. Im zweiten Falle, $c > k$, würden Fe'' mit $Feic'''$ und Fe''' mit $Feoc''''$ in Lösung gemischt (letztere nach voraufgegangener Umwandlung in Fe'' und $Feic'''$) K Feo Feic bilden, im dritten Falle, $c < k$ Fe'' mit $Feic'''$ und Fe''' mit $Feoc''''$ gemischt (erstere nach voraufgegangener Umwandlung in Fe''' und $Feoc''''$) K Fei Feoc.

Daß $c = k$ ist, kann als ausgeschlossen gelten und daher als sicher angenommen werden, daß es ganz gleichgültig ist, ob man Fe'' mit $Feic'''$ oder Fe''' mit $Feoc''''$ in äquimolekularen Mengen mischt: es muß ein und derselbe Körper entstehen. Ohne Kenntnis der Größe c bleibt nur die Frage offen, ob es sich um K Fei Feoc oder K Feo Feic handelt. c ist der Quotient der Löslichkeitsprodukte dieser beiden Körper und läßt sich nicht bestimmen, da eben nur einer beständig ist. Auch konnten wir keinen Weg finden, diese Größe aus anderen bekannten oder meßbaren Daten zu berechnen. Dagegen läßt sich auf folgende Weise ein hinreichendes Urteil über dieselbe gewinnen.

5. Wenn man $Fe^{\cdots}$ in großem Überschuß mit $Feoc^{\prime\prime\prime\prime}$ mischt, dann fällt ein Niederschlag der Zusammensetzung

$$Fei_4Feoc_3.$$

Wir konnten nämlich feststellen (s. w. u.), daß in diesem Niederschlag sowohl das intraradikale zum extraradikalen, als auch das zweiwertige zum dreiwertigen Eisen sich verhält wie 3:4.

Freilich würden diesem Resultate auch die Formeln

$$Feo\ Fei_3\ Feic\ Feoc_2$$
$$Feo_2\ Fei_2\ Feic_2\ Feoc$$
$$Feo_3\ Fei\ Feic_3$$

gerecht werden. Diese sind aber sehr unwahrscheinlich, besonders auch, weil in ihnen Fei und Feic nebeneinander vorkommt, so daß $Fe^{\cdots}$ und $Feic^{\prime\prime\prime}$ sich gegenseitig ausgefällt haben müßten, was diese Ionen erfahrungsgemäß nicht tun. Man kann daher als sicher annehmen, daß der Niederschlag nach

$$4Fe^{\cdots} + 3Feoc^{\prime\prime\prime\prime} = Fei_4Feoc_3$$

entstanden ist.

Trifft dieses zu, dann kann man die Existenz von Ferroferricyaniden überhaupt als ausgeschlossen halten. Denn wenn beim Zusammenbringen von $Fe^{\cdots}$ und $Feoc^{\prime\prime\prime\prime}$ diese sich einfach ausfällen und die nach A′ zu erwartende Umwandlung in $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Feic^{\prime\prime\prime}$ ausbleibt, so kann das nur daher kommen, daß das Löslichkeitsprodukt von $Fe^{\cdots}$ und $Feoc^{\prime\prime\prime\prime}$ derart klein ist, daß sich diese Ionen, indem sie als Niederschlag die Lösung verlassen, der Reaktion

$$Fe^{\cdots} + Feoc^{\prime\prime\prime\prime} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot} + Feic^{\prime\prime\prime} \quad (1$$

entziehen.

Natürlich kann dann auch nicht ein Überschuß von $Fe^{\cdot\cdot}$ mit $Feic^{\prime\prime\prime}$ einfach nach

$$3Fe^{\cdot\cdot} + 2Feic = Feo_3Feic_2$$

reagieren, was, wie später gezeigt wird, auch nicht der Fall ist.

Das Verhältnis

$$\frac{[Fe^{\cdots}] \cdot [Feoc^{\prime\prime\prime\prime}]}{[Fe^{\cdot\cdot}] \cdot [Feic^{\prime\prime\prime}]},$$

welches sich in einer mit den beiden Körpern $Fei_4\ Feoc_3$ und $Feo_3\ Feic_2$ zufolge ihrer Löslichkeit gesättigten Lösung herstellt, muß kleiner sein als 10^{-5}, dem k der Beziehung A′,

d. h. $Fei_4\,Feoc_3$ muß ganz bedeutend schwerlöslicher sein als $Feo_3\,Feic_2$.

Dieses Resultat entspricht auch ganz dem, was man aus der Abegg-Bodländerschen Elektroaffinitätstheorie erwartet. Nach dieser sind die $Fe^{\cdots}$- und $Feoc''''$-Ionen verglichen mit den $Fe^{\cdot\cdot}$- und $Feic'''$-Ionen die schwächeren, da sie auf demselben Atom oder Atomkomplex eine Ladung mehr enthalten. Infolgedessen wird auch die Löslichkeit von Verbindungen, die aus $Fe^{\cdots}$ und $Feoc''''$ gebildet sind, kleiner sein, als von solchen, die aus $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Feic'''$ entstehen.

6. Zu dem Schlusse, daß Ferrocyanide in allen blauen Eisencyanverbindungen vorliegen, sind, wie schon erwähnt, auch Hofmann und seine Mitarbeiter gekommen, allerdings nicht auf Grund physikochemischer Überlegungen, sondern rein chemischer Beobachtungen. Es will uns indessen scheinen, als ob letztere nicht beweisend sind. Im wesentlichen stützen sie sich auf die Tatsache, daß die braune Lösung, welche beim Zusammentreffen von $Fe^{\cdots}$ und $Feic'''$ entsteht, durch H_2O_2 zu Berlinerblau reduziert wird. Da Eisenchlorid durch H_2O_2 nicht reduziert wird, $Feic'''$ dagegen zu $Feoc''''$, so muß, nach ihrer Ansicht, das durch H_2O_2 aus Ferriferricyanidlösung fallende Berlinerblau ein Ferriferrocyanid sein.

Dem gegenüber ist aber auf die Beziehung A′ hinzuweisen, nach der $Fe^{\cdots}$ und $Feoc''''$ in Lösung sich fast völlig in $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Feic'''$ umwandeln. Erzeugt man also in einer Lösung, in der sich $Fe^{\cdots}$ und $Feic'''$ befindet, durch H_2O_2 $Feoc''''$, so könnte sich die Reaktion

$$Feoc'''' + Fe^{\cdots} \longrightarrow Feic''' + Fe^{\cdot\cdot}$$

abspielen und $Feic'''$ mit $Fe^{\cdot\cdot}$ als Ferroferricyanid in den Niederschlag gehen. Nur dann wird das nicht der Fall sein, wenn $Fe^{\cdots}$ und $Feoc''''$ sich dieser Reaktion durch Niederschlagsbildung entziehen, wenn mit anderen Worten das Löslichkeitsprodukt des Ferriferrocyanids wesentlich kleiner ist, als das des Ferroferricyanids, wofür sie keinen Beweis oder plausiblen Grund erbracht haben. Vielmehr wird das erst durch unsere obigen Betrachtungen wenn auch nicht sicher gestellt, so doch im höchsten Grade wahrscheinlich gemacht.

7. Damit ist indessen zunächst auch nur entschieden, daß in den blauen Eisencyanverbindungen das Eisen des Eisencyankomplexes stets zweiwertig ist. Die andere Frage nach der näheren Zusammensetzung der unter den verschiedensten Bedingungen fallenden blauen Niederschläge wird dagegen nicht beantwortet.

Hofmann und seine Mitarbeiter finden diesbezüglich folgendes. Mischt man Lösungen von

Ferrocyankalium (1 Mol.) und Ferrisalz (weniger als 1 Mol.) oder

Ferricyankalium (1 Mol.) und Ferrosalz (weniger als 1 Mol.), so entstehen blaue Körper von der empirischen Zusammensetzung:

$$2\,KFeFe(CN)_6 + 3^1/_2\,H_2O,$$

welche in Wasser löslich und identisch sind; da es sich um Ferrocyanide handeln soll, also $2\,KFei Feoc + 3^1/_2\,H_2O$ (in unserer Schreibweise s. S. 82).

Mischt man Lösungen von

Ferrocyankalium und Ferrisalz oder Ferri- + Ferrosalz (im Überschuß) oder

Ferricyankalium und Ferrosalz (Überschuß) ohne überschüssige Säure, so entstehen in der Kälte blaue Körper, welche in Wasser schwer löslich und ebenfalls identisch sind, von der empirischen Zusammensetzung:

$$Fe_7(CN)_{18} + 10\,H_2O;$$

da es sich um Ferrocyanide handeln soll, also $Fei_4\,Feoc_3 + 10\,H_2O$ (in unserer Schreibweise). Diese Angaben beziehen sich einmal nicht auf genau bestimmte Mischungsverhältnisse und sind von vornherein, wenigstens was die Identität der unlöslichen blauen Verbindungen anbetrifft, sehr unwahrscheinlich. Wenn bei der Reaktion zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$ im Überschuß und $Feic'''$ derselbe Körper, $Fei_4\,Feoc_3$, entstehen soll, wie bei der Reaktion zwischen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ im Überschuß und $Feoc''''$, dann muß der Vorgang

$$Fe^{\cdot\cdot} + Feic''' \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Feoc''''$$

voraufgehen. Bei diesem können nun $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Feic'''$ nur in molaren Mengen reagieren und also auch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Feoc'''$ nur in molaren Mengen gebildet werden. Mischt man z. B.

$$5\,Fe^{\cdot\cdot} + 4\,Feic'''$$

dann erhält man

$$1\,Fe^{\cdot\cdot} + 4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,Feoc''''.$$

Da nun $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Feoc''''$ einen Niederschlag der Zusammensetzung $Fei_4\,Feoc_3$ bilden sollen, so fällen die $4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ nur $3\,Feoc''''$, während $1\,Feoc''''$ in Lösung bleibt, das neben dem überschüssigen $Fe^{\cdot\cdot}$ in Lösung nicht beständig ist, sondern erfahrungsgemäß mit ihm einen Niederschlag bildet. Aus diesem Grunde kann der beim Mischen von überschüssigem $Fe^{\cdot\cdot}$ mit $Feic'''$ entstehende Niederschlag nicht einfach die Zusammensetzung $Fei_4\,Feoc_3$ haben.

Es darf allerdings nicht unerwähnt bleiben, daß Hofmann diese Identität nur für die längere Zeit bei Gegenwart von Luft ausgewaschenen Niederschläge behauptet hat. Unter solchen Umständen kann sie allerdings vorhanden sein, denn es kann der eine Niederschlag durch Luftsauerstoff in den anderen umgewandelt werden. Mit dem Namen Turnbullsblau und Berlinerblau belegt man aber doch die primär entstehenden Niederschläge, welche beim Mischen der Lösungen von $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Feic'''$ bzw. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Feoc'''$ gebildet werden. Die Hauptfrage, ob diese verschieden oder identisch sind und welche Zusammensetzung sie haben, ist durch die Untersuchung von Hofmann daher nicht entschieden worden. Sie bildet den Gegenstand eigener Versuche, deren Ergebnisse im folgenden mitgeteilt werden sollen.

Experimentelles.

I.

1. Wir erkannten alsbald, daß die Methoden, welche Hofmann und alle seine Vorgänger, die sich mit dem Gegenstand beschäftigten, anwandten, nicht geeignet sind, hierüber Klarheit zu bringen. Denn bei diesen werden erstens die gebildeten blauen Niederschläge selbst analysiert, nachdem sie isoliert und dabei den mannigfaltigsten Veränderungen ausgesetzt worden sind, und zweitens gestattet die Analyse nur den Gehalt an Eisen und Cyan, bzw. das Verhältnis beider zu einander zu bestimmen. Diese Analyse ist aber — worauf

besonders Messner[1]) hinweist — wegen der unvermeidlichen, bei der komplizierten Zusammensetzung und dem geringen Unterschied in der Zusammensetzung der möglichen Verbindungen großen Fehler sehr unsicher, und kann nicht entscheiden, wieviel von dem gefundenen Gesamteisen zwei-, wieviel dreiwertig im Niederschlag enthalten ist.

2. Wir haben deshalb für unsere Untersuchung eine Methode angewendet, welche erlaubt, die Zusammensetzung des Niederschlages auf indirektem Wege zu ermitteln, ohne ihn von der nach seiner Entstehung über ihm befindlichen Lösung zu trennen, ohne ihn also irgend welchen verändernden Einflüssen auszusetzen, welche ferner gestattet, in ihm sowohl das Verhältnis von zwei- zu dreiwertigem ($Fe^{II}:Fe^{III}$), als auch das vom intraradikalen zum extraradikalen Eisen (Fec:Fe) festzustellen.

Ihr lag folgender Gedankengang zu Grunde.

Mischt man ein bestimmtes Volumen einer Ferri-(Ferro)-salzlösuug von bekanntem Gehalt an Fei (Feo) mit einem bestimmten Volumen einer Ferrocyan-(Ferricyan-)salzlösung von bekanntem Gehalt an Feoc (Feic), und stellt man nach Bildung des Niederschlages in der über demselben stehenden Lösung den Gehalt an Fei (Feo) bzw. Feoc (Feic) fest, so wird derselbe kleiner gefunden, als in den zur Mischung gebrachten Ausgangslösungen; der Fehlbetrag muß in den Niederschlag gegangen sein.

Zufolge der möglichen Umwandlung:

$$Fe''' + Fcoc'''' \rightleftarrows Fe'' + Feic'''$$

kann man freilich nicht ohne weiteres sagen, daß das verschwundene Feoc (Feic) und Fei (Feo) als solches sich im Niederschlag befindet. Es läßt sich aber ein Verhältnis $Fe^{II}:Fe^{III}$ und Fec:Fe berechnen, welches im Niederschlag vorhanden ist und aus diesem ein Schluß auf dessen Konstitution ziehen. Beispiel s. S. 91.

3. Die analytische Bestimmung der hier in Betracht kommenden Stoffe geschah auf titrimetrischem Wege nach den bekannten und bewährten Methoden mit Permanganatlösung, Feo und Feoc direkt (unter den bei Gegenwart von Cl'

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 9, 183.

nötigen Kautelen), Fei nach vorheriger Reduktion mit Zink, Feic nach vorheriger Reduktion mit Feo in alkalischer Lösung.[1])

Da eine gegebene Anzahl Kubikcentimeter ein und derselben Permanganatlösung stets eine gleiche Anzahl Moleküle von Feo, Fei, Feoc und Feic anzeigt nach:

$$Fe'' + F \rightleftarrows Fe''' \text{ und } Feic''' - F \rightleftarrows Feoc'''',$$

so kann der Gehalt einer Lösung oder eines Niederschlages an Fe^{II}, Fe^{III}, Fec bzw. Fe, Fei, Feoc, Feic direkt in Kubikcentimetern dieser Permanganatlösung angegeben werden, was im folgenden auch durchweg geschieht.

Der Wirkungsgrad der Permanganatlösung gegen Eisen wurde nur ungefähr festgestellt. Da es sich nur um Ermittelung von Verhältniszahlen $Fe^{II} : Fe^{III}$ oder Fec : Fe handelte, brauchte derselbe nicht bekannt zu sein. Nur die Bedingung mußte eingehalten werden, daß bei einem Versuch die verschiedenen Stoffe mit ein und derselben Permanganatlösung titriert wurden.

4. Beispiel: 20 ccm einer Lösung von Ferrichlorid brauchten nach der Reduktion mit Zink 40,5 ccm Permanganatlösung (ca. $^1/_{20}$ n.), 20 ccm einer Lösung von Ferrocyankalium 36,5 ccm Permanganat.

Es wurden gemischt 100 ccm der ersten mit 50 ccm der zweiten Lösung, d. i. 150 ccm Mischung, welche also vor der Niederschlagbildung 202,5 Fei und 91,5 Feoc enthielten (ausgedrückt in ccm Permanganat).

Nach eintägigem Schütteln und nach gutem Absetzen des Niederschlages wurden 25 ccm der über demselben stehenden klaren Lösung mit derselben Permanganatlösung titriert. Sie enthielt kein Ferroeisen, kein Feic und brauchte nach der Reduktion mit Zink 13,4 ccm davon, d. i. für das Gesamtvolumen von 150 ccm 80,4 Fei. Mithin waren in den Niederschlag gegangen 91,5 Ferroeisen und $202{,}5 - 80{,}4 = 122{,}1$ Ferrieisen, woraus sich berechnet $Fe^{II} : Fe^{III}$ im Niederschlag = 0,749.

Da sich in der Lösung kein Fec befand, mußten 91,5 Fec (also intraradikales Eisen) in den Niederschlag gegangen sein.

[1]) Treadwell, Analytische Chemie II.

Da ferner vor der Reaktion 202,5, nach derselben 80,4 Ferrichlorid in Lösung waren, so mußten 122,1 extraradikales Eisen in den Niederschlag gegangen sein; somit berechnet sich: intraradikales: extraradikalem Eisen oder Fec:Fe im Niederschlag = 0,749.

5. Dieses Verfahren birgt einige Fehlerquellen in sich. Da immer nur ein aliquoter Teil der Gesamtlösung titriert werden konnte — denn eine Filtration und Auswaschen des Niederschlages sollte gerade vermieden werden — und daraus ihr Gehalt berechnet wurde, so multiplizierte sich jeder Fehler, der in der Titration gemacht wurde. Diesem Umstand wurde so viel als irgend möglich Rechnung getragen durch Titration eines nicht zu kleinen Lösungsvolumens und durch sorgfältige Eichung der benutzten Meßgefäße.

Ferner wird die Voraussetzung, daß das Volumen der Lösung über dem Niederschlag gleich ist der Summe der Vol. der zur Mischung gebrachten Lösungen kaum zutreffen, zumal sich Niederschläge bilden, welche nach den vorliegenden Untersuchungen wasserhaltig sind. Ein dadurch bedingter Fehler wird aber um so mehr zu vernachlässigen sein, je verdünnter die verwendeten Lösungen sind. Aus diesem Grunde haben wir 0,1-molare Lösungen benutzt. Um ein Urteil darüber zu gewinnen, mit welchem Fehler zu rechnen ist, wurden zweierlei Versuche angestellt.

100 ccm 0,1 mol. $FeCl_3$-Lösung wurden mit 50 ccm K_4Feoc-Lösung gemischt und der Niederschlag in einem Büchnertrichter auf Filtrierpapier möglichst trocken gesaugt. Das Filtrat lief unmittelbar in einen Meßzylinder und betrug 146 ccm. Der gleiche Versuch mit 80 ccm $FeCl_3$- und 20 ccm K_4Feoc-Lösung wiederholt, gab ein Filtrat von 98,5 ccm.

Nimmt man an, daß bei dem oben mitgeteilten Beispiel das Volumen der Lösung nach der Reaktion nicht gleich der Summe der Ausgangslösungen = 150, sondern nur 146 ccm gewesen ist, so verkleinert sich $Fe^{II}:Fe^{III}$ im Niederschlag von 0,749 auf 0,737, was auf die zu ziehenden Schlüsse von geringem Einfluß wäre. In Wirklichkeit liegen natürlich die Dinge weit günstiger, denn teils wird Lösung vom Filter und vom voluminösen Niederschlg festgehalten, teils verdampft bei

der langen Zeit, welche das Absaugen für sich in Anspruch nahm, Wasser.

Dies zeigt folgender Versuch.

Es wurden zwei Gemische ganz gleicher Lösungen hergestellt, d. i. 70 ccm $FeCl_3$- + 30 ccm K_4Feoc-Lösung. Von dem einen Gemisch kamen 25 ccm der über dem Niederschlag stehenden Lösung zur Titration und brauchten 19,9, d. i. für 100 ccm Mischung 79,6 ccm Pmgt. Bei dem anderen Gemisch wurde die Gesamtlösung titriert, nachdem vom Niederschlag abfiltriert und dieser mit Wasser bis zum Verschwinden der Fei-Reaktion gewaschen worden war; sie entsprach 79,2 ccm Pmgt.

6. Herstellung der Lösungen. Die verwendeten Lösungen von $FeCl_2$, $FeCl_3$, K_4Feoc und K_3Feic wurden angenähert äquimolekular gewählt, um aus dem Verhältnis der Volumina der zu mischenden Lösungen alsbald das Molverhältnis der zur Reaktion kommenden Stoffe zu ersehen; aus schon erwähnten Gründen waren sie ungefähr 0,1-molar.

K_4Feoc und K_3Feic wurden mehrmals umkristallisiert und entsprechende Mengen in dem nötigen Volum Wasser gelöst. Diese Lösungen mußten, wenigstens wenn sie mit HCl versetzt zur Verwendung kommen sollten, vor jeder Versuchsreihe frisch bereitet werden, da sie sich nicht ohne Zersetzung aufbewahren ließen. Die Herstellung der Lösungen geschah wie folgt.

0,1 mol. $FeCl_2$: 100 ccm 2nHCl mit überschüssigem Eisen bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung am Rückflußkühler (der mit Bunsenventil verschlossen war) erhitzt und danach auf 1000 ccm verdünnt. 0,1 mol. $FeCl_2$, 0,1 mol. HCl: 0,1 Mol. Fe in 300 ccm 3nHCl in gleicher Weise gelöst und auf 1000 ccm verdünnt. 0,1 mol. $FeCl_3$: Lösen von festem $FeCl_3$ und entsprechendes Verdünnen.

0,1 mol. $FeCl_3$, 0,1 nHCl: Einleiten von überschüssigem Chlor in Lösung 0,1 mol. Fe in 300 ccm 3nHCl, Vertreiben des Chlors durch Erwärmen und Einleiten von Luft (Rückflußkühler) und Verdünnen auf 1000 ccm.

II. Die unlöslichen Blau.

Hier sind Bedingungen gewählt, unter denen nach Hofmann die unlöslichen blauen Verbindungen entstehen, also: $Fe^{\cdots}$ im Überschuß + $Feoc^{\prime\prime\prime\prime}$ und $Fe^{\cdot\cdot}$ im Überschuß + $Feic^{\prime\prime\prime}$.

a. Ferrichlorid und Ferrocyanid (Berlinerblau).

1. Wenn beim Mischen von $FeCl_3$- und K_4Feoc-Lösung die Reaktion

$$4\,Fe^{\cdots} + 3\,Feoc^{\prime\prime\prime\prime} = Fei_4\,Feoc_3 \quad \text{oder} \quad (2$$
$$4\,FeCl_3 + 3\,K_4\,Feoc = Fei_4\,Feoc_3 + 12\,KCl$$

verläuft, dann muß im Niederschlag $Fe^{II} : Fe^{III} = 0{,}75$, $Fe : Fec = 1{,}33$ oder $Fec : Fe = 0{,}75$ sein. Die in Übersicht 1 zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß das der Fall ist. Es kann daher als sichergestellt gelten, daß der unter diesen Bedingungen entstehende Niederschlag die Zusammensetzung $Fei_4\,Feoc_3$ hat.

Übersicht 1.

Lösung von Ferrichlorid, 0,1 nHCl, (20 ccm = 40,5 ccm Pmgt ca. 0,05 n).

Lösung von Ferrocyankalium, 0,1 nHCl, (20 ccm = 36,5 ccm Pmgt ca. 0,05 n).

Genau gemessene Volumina dieser beiden gemischt, 1 Tag bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt in Flaschen, die mit eingeschliffenem Glasstöpfel verschlossen und paraffiniert waren. Dies gilt auch für alle folgenden Versuche. Nach dem Absitzen wurden 25 ccm titriert.

Nr.	Gemischt wurden ccm		Das entspricht		In Lösung nach Reaktion		Im Niederschlag $Fe^{II} : Fe^{III}$ u. $Fec : Fe$
	$FeCl_3$	K_4Feoc	Fei	Feoc	Fei	Feoc	
1.	100	10	202,5	18,25	177,76	0	0,738
2.	100	20	202,5	36,5	154,08	0	0,756
3.	100	30	202,5	54,74	130,0	0	0,755
4.	100	40	202,5	73,0	106,32	0	0,759
5.	100	50	202,5	91,5	80,4	0	0,749
							Mittel 0,751 = 3:4

2. Bei dieser Versuchsreihe wurde das Mischungsverhältnis $FeCl_3 : K_4Feoc$ sprungweise vergrößert, doch so, daß es mindes 2:1 war. Da sich zeigt, daß das auf die Zusammensetzung des Niederschlages ohne Einfluß ist, vielmehr das über dem Verhältnis 4:3 angewendete $FeCl_3$ sich in Lösung findet, so folgt, daß $Fei_4 Feoc_3$ durch Fe... nicht verändert wird.

b. Ferrochlorid und Ferricyanid (Turnbullsblau).

1. Wenn beim Mischen von $FeCl_2$- und K_3Feic-Lösung die Reaktion

$$3\,Fe'' + 2\,Feic''' = Feo_3Feic_2 \quad \text{oder} \quad (3$$
$$3\,FeCl_2 + 2\,K_3Feic = Feo_3Feic_2 + 6\,KCl$$

verläuft, dann muß im Niederschlag $Fe^{II} : Fe^{III} = 1{,}5$ und $Fec : Fe = 0{,}66$ sein, was, wie die in Übersicht 2 zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen, nicht zutrifft.

Übersicht 2.

Lösung von Ferrochlorid, 0,1 nHCl, (25 ccm = 22,5 ccm Pmgt ca. $^1/_7$ n).

Lösung von Ferricyankalium, 0,1 nHCl, (25 ccm = 23,2 ccm Pmgt ca. $^1/_7$ n).

Nr.	Gemischt wurden ccm		Das entspricht		In Lösung nach Reaktion		Im Niederschlag	
	$FeCl_2$	K_3Feic	Feic	Feo	Feic	Feo	$Fe^{II} : Fe^{III}$	Fec : Fe
6.	100	10	9,28	90,0	0	77,44	1,353	0,739
7.	100	10	9,28	90,0	0	77,46	1,351	0,740
8.	100	20	18,56	90,0	0	65,52	1,319	0,757
9.	100	30	27,84	90,0	0	52,52	1,343	0,745
10.	100	40	37,12	90,0	0	40,88	1,323	0,756
11.	100	40	37,12	90,0	0	40,88	1,323	0,756
12.	100	50	46,4	90,0	0	28,2	1,331	0,751
13.	100	50	46,4	90,0	0	28,5	1,326	0,754
						Mittel	1,333	0,75
							= 4:3	= 3:4

Vielmehr ergibt sich $Fe^{II} : Fe^{III} = 1{,}33$, $Fec : Fe = 0{,}75$.

Hieraus geht ohne Weiteres hervor:

Das unlösliche Turnbullsblau kann nicht nach Feo_3Feic_2 zusammengesetzt sein, ein Resultat, welches nach unseren oben angestellten Betrachtungen zu erwarten war.

Das unlösliche Berliner- und Turnbullblau sind verschiedene Körper, denn wir haben folgendes:

	$Fe^{II} : Fe^{III}$	Fec : Fe
Berlinerblau	0,75	0,75
Turnbullsblau	1,33	0,75

3. Dieser Befund ist besonders geeignet, die Vorteile unserer indirekten Methode gegenüber der von anderen verwendeten direkten erkennen zu lassen. Denn nach letzterer kann man nur das Verhältnis Fe : CN bestimmen, welches für Berlinerblau und Turnbullblau = 7 : 18 ist und zu dem Schluß verleiten kann, daß beide identisch sind, während erstere durch gleichzeitige Ermittelung von $Fe^{II} : Fe^{III}$ und Fec : Fe deren Verschiedenheit sicher erweist.

4. Bei der Frage nach der näheren Zusammensetzung des Turnbullblau haben wir uns an den oben gezogenen Schluß zu erinnern, daß in den Niederschlägen nur Ferrocyanide vorliegen können, daß also alles Fec im Niederschlag als Feoc enthalten ist. Der Niederschlagbildung muß mithin die Reaktion

$$Fe'' + Feic''' \longrightarrow Fe''' + Feoc'''' \quad (1$$

voraufgegangen sein.

Aus Fec : Fe = 3 : 4 folgt dann, daß es sich um den Komplex $Fe_4\,Feoc_3$ handelt, nur können die vier extraradikalen Eisenatome nicht, wie beim Berlinerblau, sämtlich dreiwertig sein, wegen $Fe^{II} : Fe^{III} = 1{,}33$. Nehmen wir an, daß x Feo- und y Fei-Atome vorhanden sind, dann ist $x + y = 4$.

Ferner, da Fe^{II} (d. i. das gesamte zweiwertige Eisen, extra- und intraradikal) : $Fe^{III} = 4 : 3$ ist, und 3 Fe^{II} als Feoc intraradikal sind,

$$\frac{3 + x}{y} = \frac{4}{3}.$$

Daraus folgt $x = 1$ und $y = 3$, also für den Komplex $Fe_4\,Feoc_3$:

$$Feo\,Fei_3\,Feoc_3.$$

Da die 3 Feoc 12, 1 Feo + 3 Fei nur 11 Wertigkeiten repräsentieren, so muß noch ein einwertiges Element in der Verbindung extraradikal vorhanden sein. Das Nächstliegende

ist dann, dem Niederschlag folgende Zusammensetzung zuzuschreiben:

$$K\,Feo\,Fei_3\,Feoc_3.$$

Hierauf kommen wir später noch zurück.

5. Bei diesen Versuchen wurde das Mischungsverhältnis $FeCl_2 : K_3Feic$ sprungweise vergrößert, doch so, daß es mindestens 3:2 war; es zeigt sich, daß das auf die Zusammensetzung des Niederschlages ohne Einfluß ist, indem der Überschuß von $FeCl_2$ über dieses Verhältnis in Lösung verbleibt. Daraus folgt, daß das Kalium durch Feo nicht verdrängt wird.

Die Bildung von $K\,Feo\,Fei_3\,Feoc_3$ erfolgt nach

$$3\,Feic''' + 4\,Fe'' + K' = K\,Feo\,Fei_3\,Feoc_3 \qquad (4$$

oder

$$3\,K_3Feic + 4\,FeCl_2 = K\,Feo\,Fei_3\,Feoc_3 + 8\,KCl.$$

6. Es wurde noch untersucht, ob die Niederschläge dieselbe Zusammensetzung haben, wenn nach Mischung der Komponenten längere Zeit geschüttelt oder auf höhere Temperatur erhitzt wird. Aus Übersicht 3 geht hervor, daß das nicht der Fall ist; es handelt sich also jedenfalls um stabile Gleichgewichte.

Übersicht 3.

Lösung von $FeCl_3$, 0,1 n-HCl 20 ccm = 40,5 ccm Permanganat ($^1/_{20}$).

Lösung von K_4Feoc, 0,1 n-HCl 20 ccm = 40,0 ccm Permanganat ($^1/_{20}$).

Nr.	Gemischt wurden ccm		In Lösung nach Bildung des Niederschlags pro 25 ccm					
			nach eintägigem Schütteln		nach 8tägigem Schütteln		nach 8stündigem Erhitzen auf 60°	
	$FeCl_2$	K_4Feoc	Fei	Feoc	Fei	Feoc	Fei	Feoc
14.	100	30	23,6	0	23,5	0	—	—
15.	100	50	11,6	0	11,6	0	—	—
16.	100	30	23,5	0	—	—	23,4	0,0
17.	100	50	11,5	0	—	—	11,6	0,0

Lösung von $FeCl_2$, 0,1 n-HCl 20 ccm = 40,4 ccm Permanganat ($^1/_{20}$).

Lösung von K_3Feic, 0,1 n-HCl 20 ccm = 39,8 ccm Permanganat ($^1/_{20}$).

Nr.	Gemischt wurden ccm		In Lösung nach Bildung des Niederschlags pro 25 ccm					
			nach eintägigem Schütteln		nach 8tägigem Schütteln		nach 8stündigem Erhitzen auf 60°	
	$FeCl_2$	K_3Feic	Feo	Feic	Feo	Feic	Feo	Feic
18.	100	30	23,4	0	23,3	0	—	—
19.	100	30	23,5	0	—	—	23,3	0
20.	100	50	11,6	0	—	—	11,4	0

III. Die löslichen Blau.

Bei den folgenden Versuchen wurden solche Mischungsverhältnisse gewählt, bei denen nach Hofmann die löslichen blauen Verbindungen entstehen:

K_4Feoc im Überschuß + $FeCl_3$ und K_3Feic im Überschuß + $FeCl_2$.

a. Ferrichlorid und Ferrocyanid (Berlinerblau).

1. Wenn beim Mischen von K_4Feoc und $FeCl_3$ die Reaktion

$$Feoc'''' + Fe''' + K' = KFeiFeoc \quad (5$$

oder

$$K_4Feoc + FeCl_3 = KFeiFeoc + 3KCl$$

verläuft, so muß im Niederschlag $Fe^{II}:Fe^{III}$ und Fec : Fe = 1 sein.

Übersicht 4.

Lösung von Ferrichlorid, neutral, 20 ccm = 35,8 ccm Pmgt ($^1/_{20}$).

Lösung von Ferrocyankalium, neutral, 20 ccm = 40,0 ccm Pmgt ($^1/_{20}$).

Nr.	Gemischt wurden ccm		Das entspricht		In Lösung nach der Reaktion			Im Niederschlag	
	K_4Feoc	$FeCl_3$	Feoc	Fei	Feoc	Feic	$Fe^{II}:Fe^{III}$	$Fe^{II}:Fe^{III}$ b.	Fe:Fec
21.	100	10	200	17,9	168,9	13,1	12,18	6,35	0,994
22.	100	20	200	35,8	144,0	20,4	7,05	3,64	0,995
23.	100	30	200	53,8	123,5	22,1	5,09	2,41	0,989
24.	100	40	200	71,6	100,8	26,6	3,79	2,21	0,987
25.	100	50	200	89,5	82,5	27,8	2,94	1,95	0,999
26.	100	70	200	125,3	55,3	19,8	2,79	1,37	1,002
27.	100	90	200	161,1	28,5	11,5	2,49	1,14	1,008
								Mittel	0,996 = 1:1

2. Bei den Versuchen in Übersicht 4 wurde das Mischungsverhältnis $K_4Feoc:FeCl_3$ sprungweise vergrößert, doch so, daß es stets > 1 war. Es zeigt sich dabei, daß im Niederschlag zwar Fec:Fe stets $= 1$, $Fe^{II}:Fe^{III}$ indessen variabel und > 1 ist. Der Eins nähert sich letzteres Verhältnis in dem Maße, wie es das Mischungsverhältnis $K_4Feoc:FeCl_3$ tut. Je nach diesem Mischungsverhältnis erhalten wir also verschieden zusammengesetzte Niederschläge, die aber sämtlich den Komplex FeFec enthalten müssen. Wenn wieder im Niederschlag Feic als ausgeschlossen gilt, so folgt, daß es sich um Gemische der Komplexe

$$Feo\,Feoc \text{ und } Fei\,Feoc$$

handelt, und da weder Feo und Feoc noch Fei und Feoc sich gegenseitig abbinden, muß noch Kalium zu denselben getreten sein. Daraus ist zu schließen, daß man es mit einem Gemisch der beiden Körper $K_2FeoFeoc$ und KFeiFeoc zu tun hat. Aus dem Verhältnis $Fe^{II}:Fe^{III}$ im Niederschlag läßt sich auch das Mengenverhältnis der beiden Körper ermitteln. Nehmen wir an, daß 1 Mol. der Summe beider aus x Molen $K_2FeoFeoc$ und y Molen KFeiFeoc besteht, dann ergibt sich für die empirische Zusammensetzung des Niederschlages

$$2x\,K,\ x\,Feo,\ y\,K,\ y\,Fei,\ Feoc$$

oder

$$(2x+y)\,K,\ x\,Feo,\ y\,Fei,\ Feoc.$$

Da das intraradikale gleich dem extraradikalen Eisen ist, so folgt $x+y=1$; ist $Fe^{II}:Fe^{III}=b$ oder $(Feo+Feoc):Fei=b$, so folgt

$$\frac{1+x}{y}=b.$$

Mithin ist

$$x=\frac{b-1}{b+1};\quad y=\frac{2}{b+1}$$

und

$$\frac{K_2\,Feo\,Feoc}{K\,Fei\,Feoc}=\frac{b^2-1}{2(b+1)}=f,$$

z. B. bei Versuch 21, Übersicht 4, mit $b=6{,}35$ ist $f=2{,}7$.

3. Mischt man demnach K_4Feoc im Überschuß mit $FeCl_3$, so verlaufen gleichzeitig folgende Reaktionen:

$$Feoc'''' + Fe''' + K^{\cdot} = K\,Fei\,Feoc$$

und

$$2\,Feoc'''' + Fe''' + 2\,K^{\cdot} = K_2\,Feo\,Feoc + Feic''' \qquad (6$$

oder

$$K_4\,Feoc + FeCl_3 = K\,Fei\,Feoc + 3\,KCl$$

und

$$2\,K_4\,Feoc + FeCl_3 = K_2\,Feo\,Feoc + K_3\,Feic + 3\,KCl.$$

Infolgedessen befindet sich auch in der Lösung über dem Niederschlag $Feic'''$.

b. Ferrochlorid und Ferricyanid (Turnbullsblau).

1. Wenn beim Mischen von überschüssiger K_3Feic- mit $FeCl_2$-Lösung die Reaktion

$$Feic''' + Fe'' = Feoc'' + Fe'''$$

und

$$Feoc'''' + Fe''' + K^{\cdot} = K\,Fei\,Feoc$$

also in Sa.

$$Feic''' + Fe'' + K^{\cdot} = K\,Fei\,Feoc \qquad (7$$

oder

$$K_3\,Feic + FeCl_2 = K\,Fei\,Feoc + 2\,KCl$$

verläuft, so muß im Niederschlag sowohl $Fe^{II}:Fe^{III}$ als auch $Fec:Fe=1$ sein, was nach Übersicht 5 in der Tat zutrifft.

Übersicht 5.

Lösung von Ferrochlorid, neutral, 20 ccm = 45,4 ccm Pmgt ($^1/_{20}$).

Lösung von Ferricyankalium, neutral, 20 ccm = 43,5 ccm Pmgt ($^1/_{20}$).

Nr.	Gemischt wurden ccm		Das entspricht		In Lösung nach Reaktion		Im Niederschlag
	K_3Feic	$FeCl_2$	Feic	Feo	Fe^{II}	Feic	$Fe^{II} : Fe^{III}$ u. Fe : Fec
28.	100	20	227,0	43,5	0	183,6	1,002
29.	100	30	227,0	65,3	0	162,3	1,005
30.	100	40	227,0	87,0	0	142,1	1,013
31.	100	50	227,0	108,8	0	120,0	1,017
						Mittel	1,008 = 1 : 1

2. Bei den Versuchen, deren Resultate in dieser Übersicht zusammengestellt sind, wurde das Mischungsverhältnis $K_3Feic : FeCl_2$ sprungweise vergrößert, doch so, daß dasselbe stets > 1 war. Daraus, daß das an der Zusammensetzung des Niederschlages nichts ändert, folgt (wenn wieder die Existenz von Ferricyaniden ausgeschlossen gilt):

Die zwischen Fe" und einem beliebigen Überschuß von Feic‴ entstehenden Niederschläge bestehen sämtlich aus demselben Körper KFeiFeoc. Dieser wird durch Feic‴ nicht verändert.

IV. Zusammenfassung.

Die beim Vermischen der Lösungen von Ferrichlorid und Ferrocyankalium einerseits und vom Ferrochlorid und Ferricyankalium andrerseits sich bildenden blauen Verbindungen sind sämtlich Ferrocyanide.

Es entsteht

Fei_4Feoc_3 d. i. $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ beim Mischen der Lösungen von Ferrichlorid und Ferrocyankalium im Molverhältnis $> 4:3$

$KFeoFei_3Feoc_3$ d. i. $KFe^{II}Fe^{III}{}_3[Fe^{II}(CN)_6]_3$ aus Ferrochlorid und Ferricyankalium im Molverhältnis $> 4:3$

$KFeiFeoc + K_2FeoFeoc$ d. i. $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] + K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$ aus Ferrichlorid und Ferrocyankalium im Molverhältnis $< 1:1$

$KFeiFeoc$ d. i. $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ aus Ferrochlorid und Ferricyankalium im Molverhältnis $< 1:1$

Die noch fehlenden Mischungsverhältnisse werden den Gegenstand einer weiteren Untersuchung bilden. Ebenso werden die Resultate noch durch Bestimmung des Kaliumgehaltes zu kontrollieren sein.

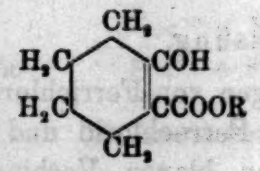
Stuttgart, Dezember 1908.

Über das Verhalten von Ammoniak und Aminen zu Tetrahydrosalicylsäureestern;

von

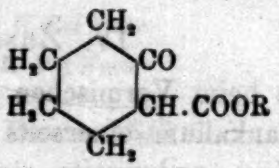
A. Kötz und **B. Merkel.**

Den Tetrahydrosalicylsäureestern (I) oder Tetrahydrophenol-2-carbonsäureestern können in Anbetracht dessen, daß sie zuweilen auch als Cyklohexanon-2-carbonsäureester-1 (II) in Reaktion treten, die beiden Strukturformeln:



I.

und



II.

zugeschrieben werden.

Unsere Abhandlung berichtet über das Verhalten des einfachsten Tetrahydrosalicylsäureesters (I) und seines Homologen, des Methyl-4-tetrahydrophenyl-2-carbonsäureesters-1 zu Ammoniak und Aminen; u. a. liefert sie einen Beitrag zu

der Frage nach der Möglichkeit, aus genannten Estern heterocyklische Körper zu bekommen, bei denen Kohlenstoff und Stickstoff an der Bildung eines zweiten Ringes beteiligt sind. —

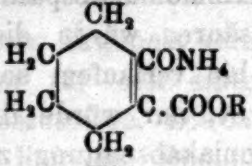
Die Erörterung dieser Frage sollte feststellen:

1. ob der Ringschluß schon durch Beteiligung eines Stickstoffatomes an der Reaktion ermöglicht werden könne und

2. ob und wie zwei Stickstoffatome, die durch ein oder mehrere Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind, sich an der Ringbildung beteiligen können, nachdem bereits Ringschließung bei Umsetzungen zwischen Cyklohexanon-2-carbonsäureestern und Verbindungen mit zwei benachbarten Stickstoffatomen wie Hydrazin[1]) und Phenylhydrazin[2]) beobachtet worden ist.

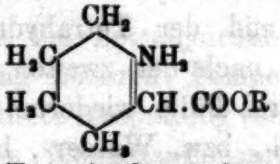
Bei der Einwirkung des einfachsten Körpers, des Ammoniaks, auf die genannten Ester ist von vornherein mit folgenden Umsetzungsmöglichkeiten zu rechnen:

Ein Molekül Ammoniak vermöchte ein salzartiges Additionsprodukt (III) der Formel



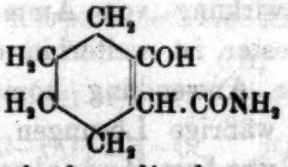
III.

oder



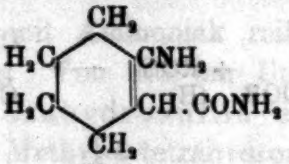
IV. Tetrahydroanthranilsäureester

oder



V. Tetrahydrosalicylsäureamid

zu geben, mittels zweier Moleküle Ammoniak könnte das Amid (VI) der Tetrahydroanthranilsäure



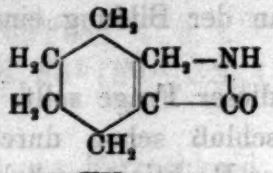
VI.

entstehen.

[1]) Dieckmann, Ann. Chem. 317, 104.

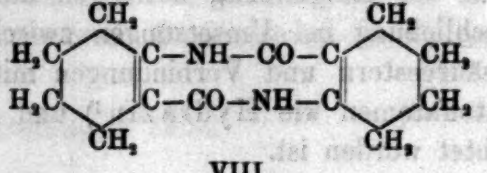
[2]) Daselbst S. 102 und Kötz u. Hesse, Ann. Chem. 342, 322.

Ringbildung ist nun nach zwei Richtungen hin möglich, erstens die intramolekulare, die zu einem 6, 4-Ringgebilde



VII.

führt, und zweitens die bimolekulare, bei der wir einem 6, 8, 6-Ringgebilde

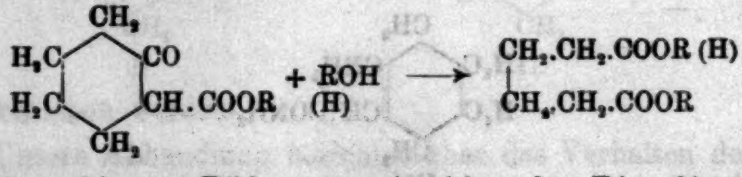


VIII.

begegnen würden.

Die Ringbildung in der ersten Richtung könnte zustande kommen: durch Alkoholabspaltung aus dem Tetrahydroanthranilsäureester, durch Wasserabspaltung aus dem Amid der Tetrahydrosalicylsäure oder durch Ammoniakabspaltung aus dem Amid der Tetrahydroanthranilsäure; würde die Ringbildung nach der zweiten Richtung hin verlaufen, so kämen diese drei Fälle wiederum in Betracht, nur würde dann die Alkohol-, bzw. Wasser-, bzw. Ammoniakabspaltung zwischen den entsprechenden Gruppen zweier Moleküle stattfinden.

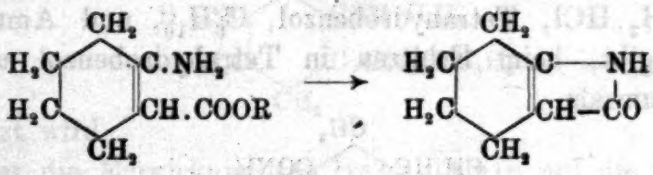
Bei der Einwirkung von Ammoniak auf cyklische β-Ketoncarbonsäureester ist weiterhin die Art des Lösungsmittels, das zur Anwendung kommt, zu berücksichtigen. Alkoholische und wäßrige Lösungen von Ammoniak könnten zunächst Alkoholyse bzw. Hydrolyse bewirken, indem durch „Säurespaltung“ unter Aufsprengung des Ringes Derivate der Pimelinsäure entstehen:



und fernerhin zur Bildung von Amiden der Pimelinsäurereihe führen. Über das Verhalten des Tetrahydrosalicylsäureesters und des Methyl-4-tetrahydrophenol-2-carbonsäure-

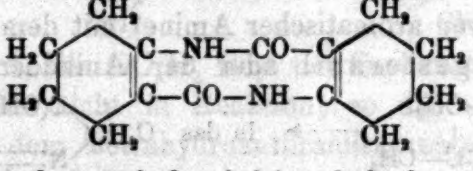
esters-1 gegen Ammoniak ist folgendes zu berichten. Aus Dieckmanns[1]) Arbeiten geht hervor, daß der erstere (I) bei Einwirkung von Ammoniak unter verschiedenen Bedingungen nur in den Tetrahydroanthranilsäureester (III) übergeführt wird Kötz und Hesse[2]) beobachteten bei der Untersuchung des methylierten Esters den gleichen Verlauf des Prozesses.

Von uns angestellte Versuche ergaben, daß die Estergruppe in den Tetrahydroanthranilsäureestern bei der weiteren Einwirkung von Ammoniak intakt bleibt; auch mittels Anilin konnten wir nicht zu den Aniliden der Tetrahydroanthranilsäure gelangen. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche zeigten vielmehr, daß durch intramolekulare Ringbildung aus den Estern bicyklische Verbindungen mit einem heterocyklischen Vierringe gemäß der Gleichung



entstehen.

Dieses Ergebnis veranlaßte uns, die Tetrahydroanthranilsäureester für sich einige Zeit lang höheren Temperaturen (300°) auszusetzen. Die dabei beobachtete Abspaltung von Äthylalkohol ließ die Bildung desselben Kondensationsproduktes vermuten, doch weist das Verhalten des Reaktionsproduktes auf das Vorliegen eines Körpers der Konstitution



hin, dessen Entstehung wir durch bimolekulare Ringbildung erklären.

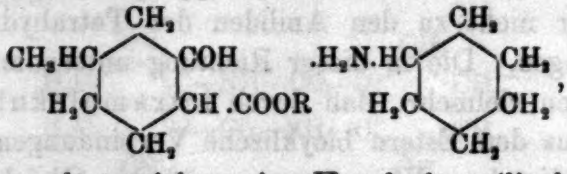
An die Versuche mit Ammoniak reihten wir solche mit einigen Monoaminen. Von den zur Umsetzung gebrachten Aminen zeigt das Hexahydroanilin die größte Basizität. Beim Erhitzen des Methyl-4-tetrahydroanilin-2-carbonsäure-

[1]) Vergl. Dieckmann, Ann. Chem. 317, 37.
[2]) Ann. Chem. 342, 323.

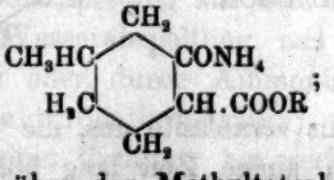
esters-1 mit ihm, und zwar bei verschiedenen Versuchsbedingungen, war Ammoniakabspaltung zu bemerken.

Das Reaktionsprodukt gleicht in seinem Verhalten dem bei der Einwirkung von Anilin auf Tetrahydroanthranilsäureester erhaltenen 6, 4-Ringgebilde (VII), dessen Bildung wir uns folgendermaßen erklären:

Aus Methyl-4-tetrahydrophenol-2-carbonsäureester-1 und Hexahydroanilin entsteht zunächst infolge des säureähnlichen Charakters der Enolgruppe die additionelle Verbindung

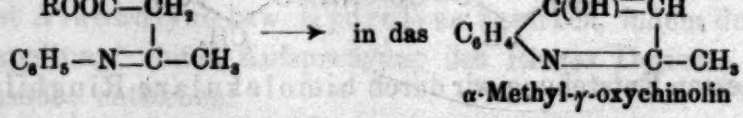


und diese spaltet sich, wie Hexahydroanilinchlorhydrid[1]), $C_6H_{11}NH_2.HCl$, Tetrahydrobenzol, C_6H_{10}, und Ammoniumchlorid gibt, beim Erhitzen in Tetrahydrobenzol und das Ammoniumsalz



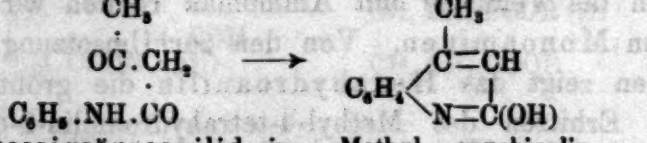
letzteres geht dann über den Methyltetrahydroanthranilsäureester in das ringförmige Säureamid über.

Bei der Einwirkung von Anilin auf die Tetrahydrosalicylsäureester wurde auch mit der Möglichkeit einer Ringbildung gerechnet, da das eine Kondensationsprodukt des Anilins (und anderer primärer aromatischer Amine) mit dem Acetessigester, das Acetessigesteranil oder der Anilidocrotonsäureester:



α-Methyl-γ-oxychinolin

übergeht, und das zweite Kondensationsprodukt, das

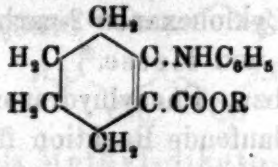


Acetessigsäureanilid in γ Methyl-α-oxychinolin

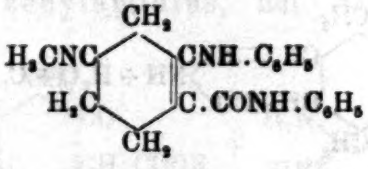
übergeführt werden kann.

[1]) Vergl. Aschan, S. 396.

Die Erwartungen erfüllten sich aber insofern nicht, als der Cyklohexanon-2-carbonsäureester-1 unter den bisher eingehaltenen Bedingungen sich mit Anilin nur in den Tetrahydro-phenyl-anthranilsäureester

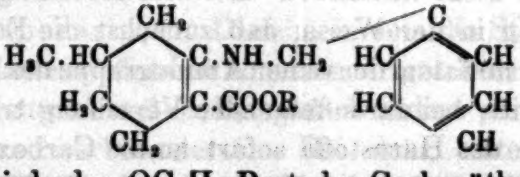


verwandelt (der in einer weiteren Untersuchung zu Phenylanthranilsäure und Acridon abgebaut werden soll) und der Methyl-4-cyklohexanon-2-carbonsäureester leicht unter Aufnahme zweier Moleküle Anilin in das Anilid der Methyl-4-tetrahydro-phenyl-anthranilsäure



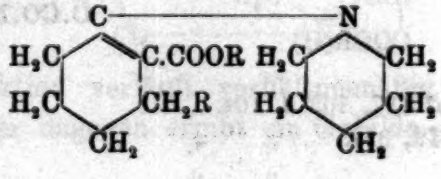
umgesetzt wird.

Über die Einwirkung von Benzylamin auf die Ester sei erwähnt, daß die Umsetzung zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich glatt verläuft, aber nur die Enolgruppe unter Bildung des Methyl-tetrahydro-benzol-anthranilsäureesters



angegriffen wird; der OC_2H_5 Rest der Carboxäthylgruppe tritt auch mit Anilin nicht in Reaktion, so daß sich bei diesem Ester die bei dem Tetrahydroanthranilsäureester beobachtete Erscheinung wiederholt.

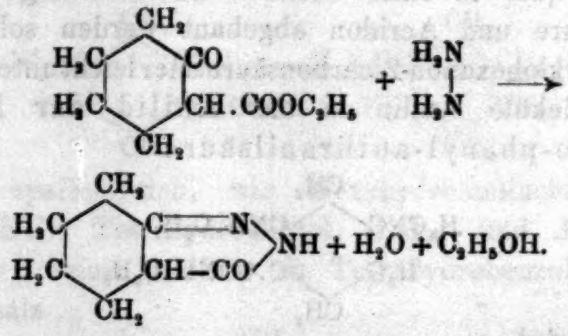
Piperidin zeigte den Ausgangsestern gegenüber dasselbe Verhalten wie Benzylamin, indem die Carboxäthylgruppe sich nicht an der Umsetzung beteiligte; dem sich bildenden Produkte ist die Formel



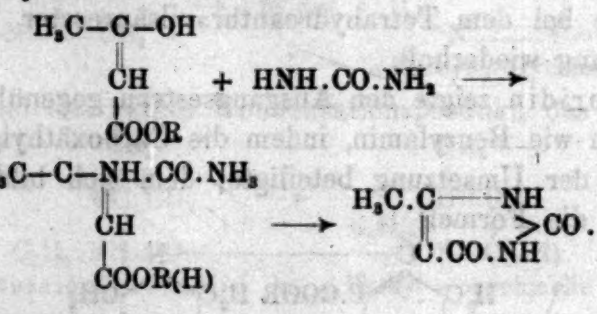
zuzuschreiben. Dieses n-Tetrahydrophenyl-piperidinderivat soll zu aromatischen Verbindungen mannigfaltiger Art abgebaut werden.

Über die Einwirkung von Hydrazin und Phenylhydrazin auf den Cyklohexanon-2-carbonsäureester-1 vergl. Dieckmann[1]), Kötz und Hesse.[2])

Die Hydrazone bzw. Phenylhydrazone lassen sich nicht fassen. Die glatt verlaufende Reaktion führt gleich zu Pyrazolonderivaten:



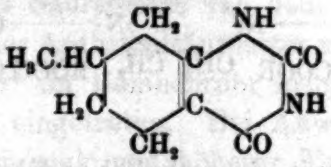
Um die Einwirkung von organischen Verbindungen mit zwei Ammoniakresten auf die Tetrahydrosalicylsäureester zu untersuchen, ließen wir zunächst Harnstoff damit reagieren. Mit dem Ausbleiben einer Reaktion mußte gerechnet werden, da eine Einwirkung von Harnstoff auf Alkyl- und Dialkylacetessigester nicht stattfindet. Bei dem Acetessigester verläuft die Umsetzung in der Weise, daß zunächst die Enolgruppe mit einem Wasserstoffatom der reinen Amidogruppe des Harnstoffs als Wasser austritt; bei darauffolgender Verseifung tritt die andere Amidogruppe des Harnstoffs sofort an die Carboxylgruppe und unter Ringbildung entsteht ein Körper, den Behrend mit dem Namen Methyluracil bezeichnet:



[1]) Ann. Chem. 317, 102 u. 104.

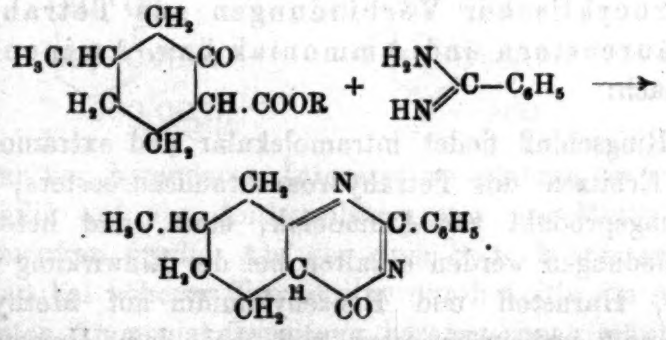
[2]) Daselbst 342, 322.

Versuche mit Methyl-4-tetrahydrophenol-2-carbonester-1 ergaben, daß unter geeigneten Bedingungen Umsetzung zu einem Körper der Pyrimidingruppe

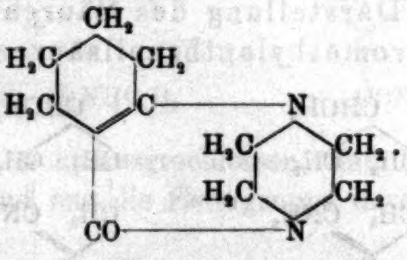


stattfindet, der auch als Methyl-diketo-tetra-tetra-hydrochinazolin oder Methyl-tetrahydrobenzoylenharnstoff angesprochen werden kann.

Zu einem Methyl-phenyl-monoketo-tetra-di-hydrochinazolin gelangten wir bei der Einwirkung eines Amidines, des Benzenylamidins, auf Äthylhexanoncarbonsäureester:

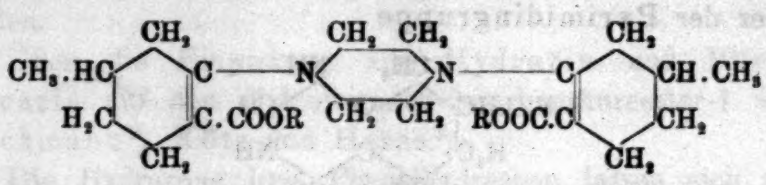


Gegen Piperazin, ein Diamin, in dem die Stickstoffatome durch zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind, verhält sich der Cyklohexanon-2-carbonester-1 anders als der Methyl-4-cyklohexanon-2-carbonester-1. Bei dem ersteren reagiert ein Molekül Ester mit einem Molekül Diamin so, daß die Enolgruppe und Estergruppe von den Aminogruppen angegriffen werden.

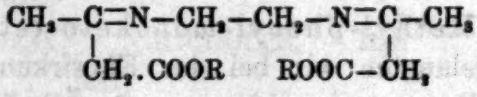


Diese Reaktion verläuft verhältnismäßig langsam. Der methylierte Ester dagegen ergibt ein Gebilde aus drei Ringen,

indem nur die Enolgruppe zweier Moleküle mit je einer Amidogruppe eines Moleküls Piperazins in Reaktion tritt.



wir haben es hier mit einer ähnlichen Erscheinung zu tun, wie sie bei der Reaktion zwischen Acetessigester und Äthylendiamin beobachtet wurde.

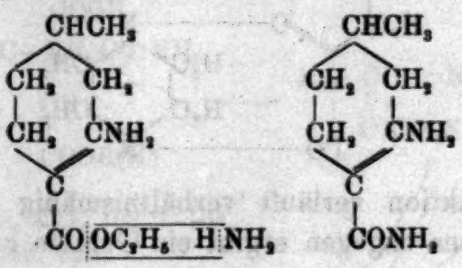


Für die Beantwortung der Frage nach dem Aufbau heterocyklischer Verbindungen aus Tetrahydrosalicylsäureestern und Ammoniak bzw. Aminen ergibt sich demnach:

Ringschluß findet intramolekular und extramolekular bei dem Erhitzen des Tetrahydroanthranilsäureesters, dem Einwirkungsprodukt von Ammoniak, statt, und heterocyklische Verbindungen werden erhalten bei der Einwirkung von Hydrazinen, Harnstoff und Benzenylamidin auf Methyl-4-cyklohexanon-2-carbonsäureester und bei dem Umsatz zwischen Cyklohexanon-2-carbonsäureester-1 mit Piperazin.

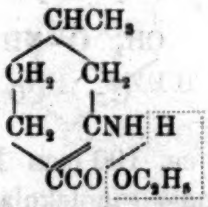
Experimenteller Teil.

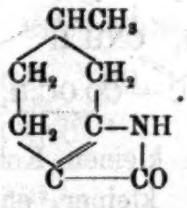
Versuch zur Darstellung des Säureamid des Tetrahydromethylanthranilsäureesters.



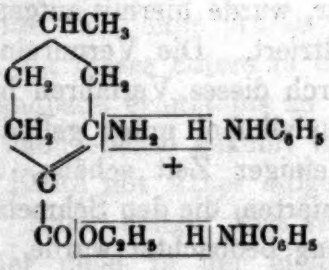
Der Methyltetrahydroanthranilsäureester wurde dargestellt nach Hesse[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf den Methylhexanoncarbonester. Nach dem Einhornschen Verfahren (Bildung des Säureamids von dem Hexahydroanthranilsäureester) wurde der Anthranilsäureester anfangs mit wäßrigem Ammoniak bei 100° im Bombenrohr erhitzt. Die Säureamidbildung war nicht eingetreten. Bei Anwendung von methylalkoholischem Ammoniak und höherer Temperatur trat ebenfalls keine weitere Amidogruppe ein, es resultierte wieder der Tetrahydromethylanthranilsäureester.

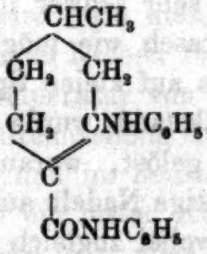
Einwirkung von Anilin auf den Tetrahydromethyl-1-anthranilsäureester-3,4.





Es war von besonderem Interesse zu erfahren, in welcher Weise Anilin auf den Anthranilsäureester des Methylcyklohexens einwirken würde. Auf der einen Seite konnte erwartet werden, daß bei höherer Temperatur durch Anilin die Amidogruppe unter Ammoniakabspaltung herausgerissen würde und dann einem später zu besprechenden Versuche gemäß zwei Moleküle Anilin an Stelle der Amido- bzw. Estergruppe eintreten würden:

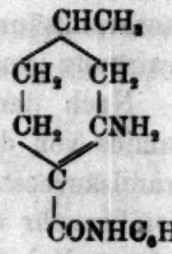




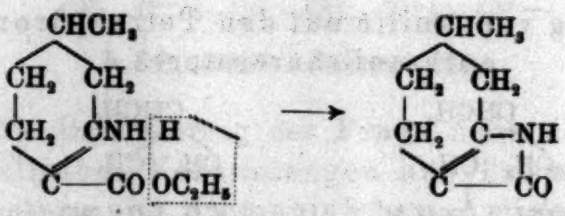
Andererseits war nicht ausgeschlossen, daß die Amidogruppe erhalten bliebe und nur die Estergruppe durch den Anilinrest ersetzt würde:

---

[1]) Ann. Chem. 342, 323.



Schließlich war noch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die Ringbildung durch Alkoholabspaltung (Alkoholrest der Estergruppe mit einem Wasserstoffatom der Amidogruppe) vor sich gehe:



In einem kleinen Kolben mit ca. 100 ccm Inhalt wurde das Gemisch kleiner entsprechender molekularer Mengen Anthranilester und Anilin gebracht und mit Rückflußkühler auf dem Sandbad zum Siedepunkt des Anilins erhitzt, wobei die Temperatur allmählich bis auf 200° stieg. War diese Temperatur erreicht, so wurde der Versuch abgebrochen. Man ließ abkühlen und brachte den Kolben in eine Kältemischung, worin die Masse nach kurzer Zeit dickflüssig wurde und schließlich zu einem dunkelgelben Körper erstarrte. Da man beobachtet hatte, daß derselbe bei diesen tiefen Temperaturen in Äther sehr schwer löslich war, wurde hiermit aufgenommen und so rasch wie möglich abfiltriert. Die Verunreinigungen waren bis auf kleine Spuren durch dieses Verfahren beseitigt. Der Rückstand wurde in Methylalkohol unter gelindem Erwärmen gelöst, woraus nach einiger Zeit schöne, längere, durchsichtige Nadeln auskristallisierten, die den Schmelzp. 261° zeigten, wobei zugleich Zersetzung beobachtet wurde.

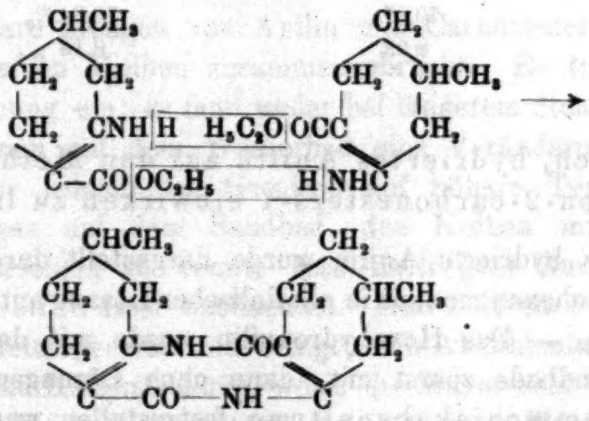
Bei einem zweiten ebenso ausgeführten Versuch wurde der entstandene Kristallbrei einer Destillation unterworfen. Dabei ergab sich, daß eine wasserhelle Flüssigkeit bei 80° überging, die sich abgesehen vom Siedepunkt mit Hilfe von Jod und Kalilauge als Äthylalkohol nachweisen ließ. Aus dem Nachweis,

daß Äthylalkohol abgespalten war, wie auch aus der Analyse konnte festgestellt werden, daß eine neue Ringbildung stattgefunden hat.

I. 0,1543 g gaben 16,86 ccm Stickgas bei 26° und 748 mm Druck.
II. 0,1365 g gaben 13,8 ccm Stickgas bei 26° und 751 mm Druck.
III. 0,1146 g gaben 11,1 ccm Stickgas bei 26° und 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{11}NO$:	Gefunden: I.	II.	III.
N	10,22	10,46	11,02	10,54 %.

Erhitzungsprodukt des Methyltetrahydroanthranilsäureesters.



Hatte der eben besprochene Versuch gezeigt, daß das Anilin nicht eingetreten sei, sondern vielmehr eine Alkoholabspaltung stattgefunden hat, so war jetzt zu untersuchen, ob das gleiche der Fall sein würde, wenn der Anthranilsäureester allein für sich ohne Anilin erhitzt wird. Zu diesem Zweck wurden 2 g dieses Esters in einem kleinen Kolben für sich auf dem Sandbade erhitzt bis zu einer Temperatur von 280°. Es wurde dann ebenso gekühlt in der Kältemischung und wieder in der Kälte mit Äther aufgenommen und im heißen Alkohol gelöst. Nach einiger Zeit schied sich ein fester Körper aus, der aber nicht in der gleichen Weise wie oben schön in Nadeln kristallisierte, sondern immer wieder als gelblich-weißer Niederschlag ausfiel. Auch war der Schmelzpunkt ein anderer; während bei dem vorigen Versuch der resultierende Körper bei 261° schmolz, liegt der Schmelzpunkt dieses Körpers über 300°. Wurde auch vor dem Umkristallisieren der Kristallbrei

einer Destillation unterworfen, so zeigte sich jedoch gleichfalls, daß Alkoholabspaltung stattgefunden hat. Die Stickstoff-, wie Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung zeigten aber die gleiche prozentuale Zusammensetzung, was nur damit zu erklären ist, daß bei diesem letzten Versuch eine extramolekulare Abspaltung erfolgte, wodurch auch der hohe Schmelzpunkt dieses Körpers zu erklären ist.

I. 0,1543 g gaben 14,8 ccm Stickgas bei 26° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{22}N_2O_2$:	Gefunden:
N	10,22	10,41 %.

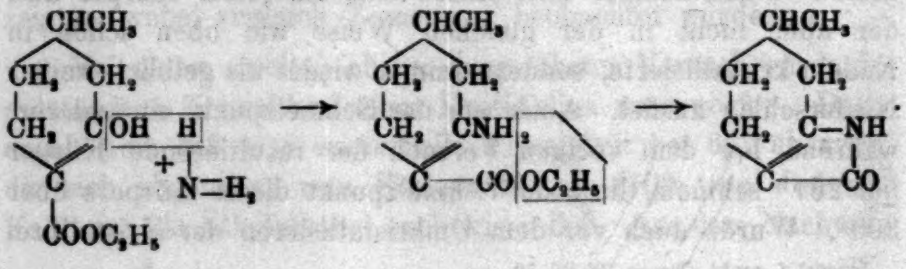
II. 0,0860 g gaben 0,2218 g CO_2 und 0,0633 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{22}N_2O_2$:	Gefunden:
C	70,07	70,34 %
H	8,03	8,19 „.

Versuch, hydriertes Anilin auf den Methyl-4-hexanon-2-carbonesters-1 einwirken zu lassen.

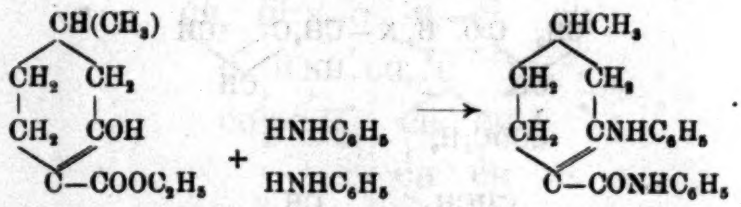
Das hydrierte Anilin wurde dargestellt durch Reduktion des Cyklohexanonoxims in alkololischer Lösung mit metallischem Natrium. — Das Hexahydroanilin wurde mit dem Ester auf dem Sandbade zuerst mit, dann ohne Lösungsmittel erhitzt, wobei Ammoniakabspaltung festzustellen war. Nach Erkalten und längerem Stehenlassen schieden sich lange Nadeln aus, die ein ähnliches Aussehen hatten wie diejenigen Kristalle, die ich nach der Behandlung des hydrierten Methylanthranilsäureesters mit Anilin bekommen hatte, und deren Schmelzpunkt sehr nahe mit diesem Körper zusammenliegt. — Schmelzpunkt 264°.

Es ist also anzunehmen, daß zuerst der Anthranilsäureester entstanden ist, der dann durch intramolekulare Alkoholabspaltung in den bicyklischen Körper übergegangen ist:



Eine Analyse konnte wegen der geringen Menge (0,05 g) nicht vorgenommen werden.

Darstellung des Dianilids des Methyl-4-hexanon-2-carbonesters-1.

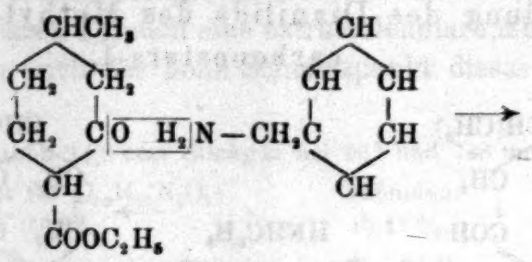


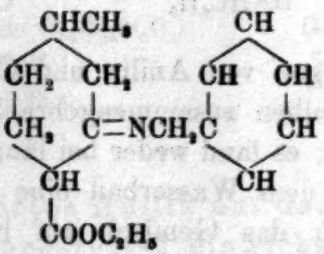
Molekulare Mengen von Anilin und Carbonester wurden in einem kleinen Kolben zusammengebracht. Es trat keine Selbsterwärmung ein; es fand weder bei längerem Stehen, noch nach Erwärmen auf dem Wasserbad eine Veränderung statt. Brachte man jedoch das Gemisch auf höhere Temperatur durch Erhitzen auf dem Sandbad, den Kolben mit einem Steigrohr versehen, so konnte man nach ganz kurzer Zeit Abspaltung von Wasser beobachten. Man hält ca. 5 Minuten lang auf Siedetemperatur und bringt nach Abkühlenlassen den Kolben in eine Kältemischung, worin die Masse bald zu einem dunkelgelben Kristallbrei erstarrt, der auf einem Tonteller abgepreßt wird. Die Kristallisation wurde aus heißem Äther vorgenommen, in dem sich der Körper allerdings nur schwer löst. Sowohl die Stickstoff wie auch Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung zeigten, daß zwei Moleküle Anilin in den Carbonester eingetreten sind. Um nur ein Molekül Anilin eintreten zu lassen, wurden molekulare Mengen von Anilin und Carbonester (je 1 Mol.) in Xylol zusammengebracht, worin eine Reaktion bei niederen Temperaturen nicht eintrat; höher erhitzt bildete sich in dieser Xylollösung wieder das Anilidoanilid. — Schmelzp. 130°.

I. 0,0813 g gaben 6,2 ccm Stickgas bei 17° und 737 mm Druck.
II. 0,0884 g gaben 0,2563 g CO_2 und 0,0626 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,5	79,0 %
H	7,2	7,8 „
N	9,18	8,96 „.

Einwirkung von Benzylamin auf Methyl-4-hexanon-2-carbonester-1.





Zu 2 g Methylhexanoncarbonester, der mit dem gleichen Volumen Methylalkohol versetzt wurde, bringt man 2,2 g Benzylamin. Nach ganz kurzer Zeit tritt von selbst starke Erwärmung auf. Läßt man mit einem großen Trichter bedeckt, so daß Alkohol verdunsten kann, stehen, so scheiden sich nach einiger Zeit schöne Kristalle aus. Wird die entsprechende Menge Benzylamin ohne Methylalkohol zu dem Ester gegeben, so tritt ebenfalls unter starkem Erwärmen fast momentanes Festwerden bei Gelbfärbung ein. Die Kristalle preßt man auf einem Tonteller ab und kristallisiert aus heißem Methylalkohol zweimal um. Die Ausbeute ist fast quantitativ. In beiden Fällen Schmelzp. 61° und gleiches Ergebnis bei der Analyse.

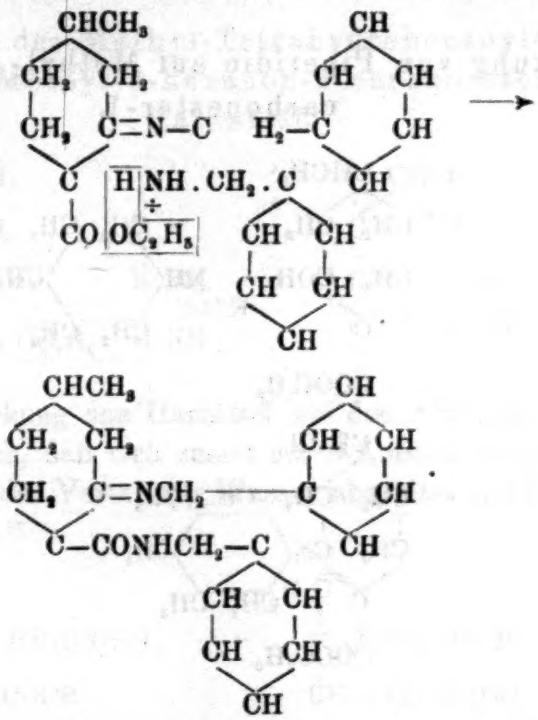
I. 0,1027 g gaben 5,2 ccm Stickgas bei 16° und 740 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_2$:	Gefunden:
N	5,3	5,6 %.

II. 0,2081 g gaben 0,5590 g CO_2 und 0,1587 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_2$:	Gefunden:
C	74,76	74,05 %
H	8,23	8,35 „ .

Versuch, ein zweites Molekül Benzylamin in dem mit einem Molekül Benzylamin kondensierten Methyl-4-hexanon-2-carbonester einzuführen.



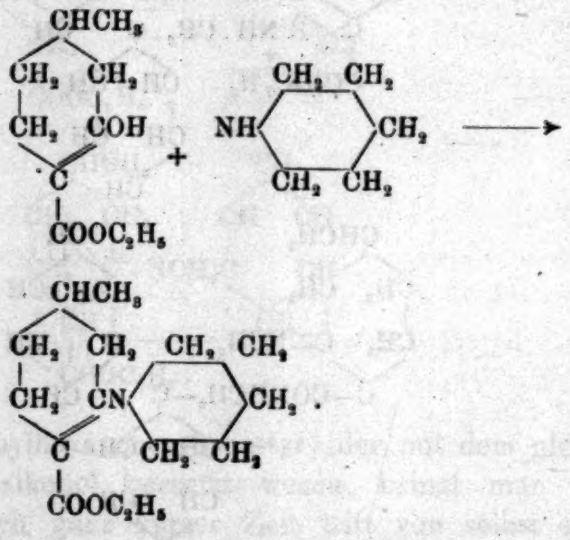
Der mit einem Molekül Benzylamin bereits kondensierte Körper wurde mit der molekularen Menge von Benzylamin ohne Lösungsmittel längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt; es resultierte jedoch der Ausgangskörper. Aus diesem Grunde wurde der gleiche Versuch im Bombenrohr angestellt und im Ölbad auf 150° zwei Stunden lang erhitzt. Die Masse erstarrte nach dem Erkalten, und nach Umkristallisieren aus Alkohol ergab sich, daß auch bei diesem zweiten Versuch kein weiteres Molekül Benzylamin an Stelle des Alkoholrestes der Carboxylgruppe eingetreten ist. Schmelzpunkt wieder 61°.

Einwirkung von Natriumnitrit auf das Kondensationsprodukt des Methylhexanoncarbonesters mit Benzylamin.

Das Benzylaminderivat wurde in salzsaurer Lösung mit einer konzentrierten Lösung von Natriumnitrit längere Zeit

auf siedendem Wasserbad erwärmt; es ergab sich nach Umkristallisieren aus Alkohol, daß die Nitrosogruppe nicht eingetreten ist.

Einwirkung von Piperidin auf Methyl-4-hexanon-2-carbonester-1.



Die entsprechenden Mengen von Carbonester und Piperidin wurden ohne Lösungsmittel in einen Erlenmeyerkolben gewogen. Sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch auf dem Wasserbade fand keine Einwirkung statt. Es wurde dann das Gemisch $^1/_2$ Stunde lang auf dem Sandbade bis zur Siedetemperatur des Piperidins erhitzt und nach Abkühlen in eine Kältemischung gebracht, in der die Masse bald erstarrte. Von der öligen Beimischung durch Abpressen auf dem Tonteller möglichst befreit, wurden durch zweimaliges Umkristallisieren aus heißem gewöhnlichen Alkohol schöne Kristalle erhalten. Die Kristallisation des Körpers kann auch aus heißem Wasser vorgenommen werden, in dem er sich allerdings nur sehr schwer löst. — Schmelzp. 123°.

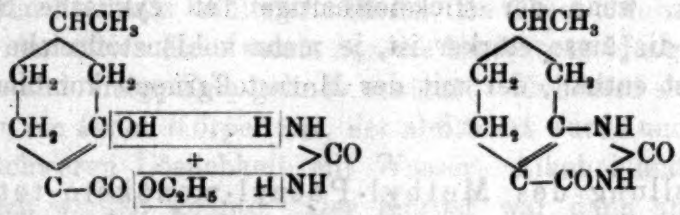
I. 0,1719 g gaben 9,5 ccm Stickgas bei 22,5° und 749,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{25}NO_2$:	Gefunden:
N	5,58	5,52 %.

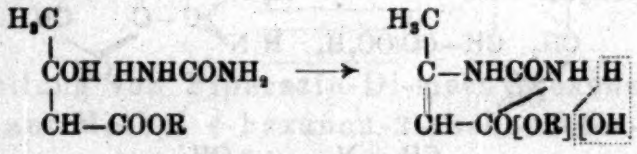
II. 0,2406 g gaben 0,6321 g CO_2 und 0,2062 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{22}NO_2$:	Gefunden:
C	71,3	71,5 %
H	9,00	8,75 „.

Darstellung des Methyl-Tetrahydrobenzoylenharnstoffes aus Methyl-4-hexanon-2-carbonester-1 und Harnstoff.



Die Einwirkung von Harnstoff auf den Acetessigester geht derartig vor sich, daß sich zuerst der β-Amidocrotonsäureester bildet, der bei der Verseifung Wasser abspaltet und in Methyluracil übergeht.[1])



Auf den Methylhexanoncarbonester wirkt Harnstoff in alkoholischer oder methylalkoholischer Lösung weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur ein, ebenso wenig unter erhöhtem Druck. Läßt man jedoch bei Gegenwart von verdünntem Natriumäthylat Harnstoff auf den Ester unter Erwärmen einwirken, so scheidet sich nach dem Erkalten ein fester Körper aus. Er wird auf einem Tonteller abgepreßt, mit etwas warmem Wasser ausgewaschen, um etwa gebildetes Natriumsalz des Esters zu entfernen, andererseits noch vorhandenen Harnstoff in Lösung zu bringen und sorgfältig getrocknet. Der resultierende Körper ist rein weiß, schwer löslich in kochendem Wasser und kann aus heißem Methylalkohol umkristallisiert werden.

0,1036 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 18° und 740 mm Druck.
0,1902 g gaben 0,4180 g CO_2 und 0,1028 g H_2O.

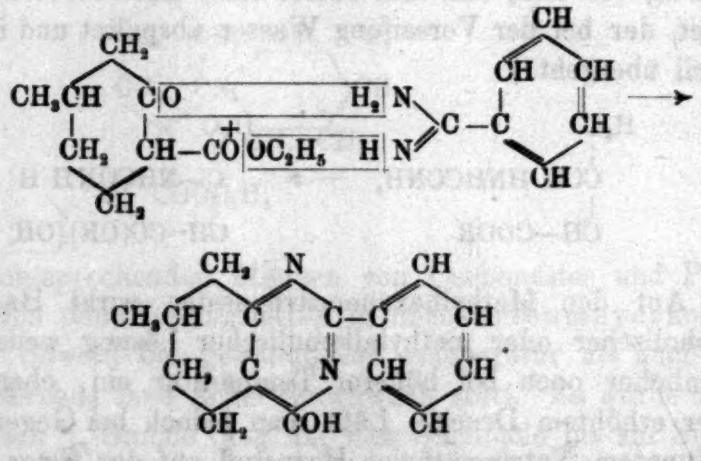
---

[1]) Berend, Ann. Chem. 229, 10; 251, 238.

	Berechnet für $C_9H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
C	60,00	60,52 %
H	6,66	6,70 „
N	15,6	15,9 „.

Ob dieser Körper eine spezifisch physiologische Wirkung ausübt, soll noch untersucht werden; denn es ist nachgewiesen (Fischer), daß Harnstoffderivate eine hypnotische Wirkung ausüben, wenn der stickstoffhaltige Teil cyklische Struktur besitzt, die umso stärker ist, je mehr kohlenstoffreiche Alkyle der Rest enthält, der mit der Harnstoffgruppe kombiniert ist.

Darstellung des Methyl-Phenyl-monoketo-tetra-dihydrochinazolins aus Methyl-4-hexanon-2-carbonester-1 und Benzenylamidinchlorhydrat.



Nach einem von Pinner[1]) angegebenen Verfahren, hat man derartig vorzugehen, daß bei der Darstellung von Oxypyrimidin aus Acetessigester und Benzamidin zu dem salzsauren Benzamidin die berechnete Menge Acetessigester und darauf in kleinen Anteilen die zum Zersetzen nötige Menge 10 prozent. Natronlauge zugesetzt wird und dann bis zur klaren Lösung erwärmt wird, woraus dann die Prismen auskristallisieren. Der erste Versuch wurde auch in dieser Weise vorgenommen: Das Benzamidinchlorhydrat wurde mit dem Ester zusammengebracht und die berechnete Menge Natronlauge zu-

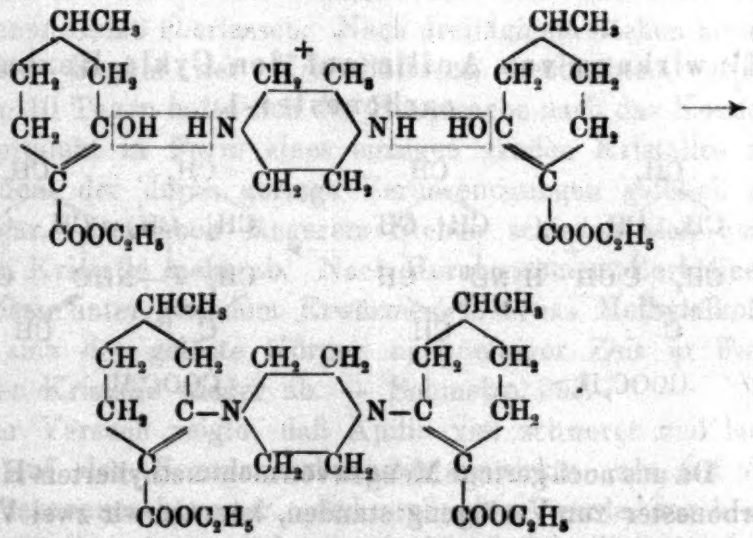
[1]) Ber. 17, 2519 (1884).

gegeben. Es zeigte sich jedoch der Übelstand, daß trotz des Erwärmens nachher größere Mengen von ungelöstem Natriumsalz des Esters sich gebildet hatten. Aus diesem Grunde wurde späterhin so verfahren, daß der methylalkoholischen Lösung von salzsaurem Benzamidin genau die berechnete Menge Natriummethylat zugegeben wurde und nach geringem Erwärmen auf dem Wasserbade die Lösung von dem abgeschiedenen Kochsalz abfiltriert wurde. Zu dieser alkoholischen Lösung der freien Base wurde nun die berechnete Menge Ester gegeben und einige Zeit gelinde erwärmt. Es schied sich beim Erkalten ein fester Körper aus, der abfiltriert wurde und wegen seiner schweren Löslichkeit mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen werden konnte. Der Körper war dann analysenrein, schön weiß und spezifisch außerordentlich leicht. Schmelzpunkt 227°.

0,1572 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 25° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
N	11,66	11,32 %.

Darstellung von Piperazin-Di-methylhexencarbonester aus Methyl-4-hexanon-2-carbonester-1 und Piperazin.



Molekulare Mengen von Carbonester und Piperazin wurden erst auf Wasserbadtemperatur gebracht, dann auf dem Sandbad

längere Zeit erhitzt; man konnte auch bei tiefen Temperaturen die Flüssigkeit nicht zum Erstarren bringen; es konnte überhaupt keine Veränderung wahrgenommen werden. Infolgedessen wurde der Versuch so angestellt, daß die entsprechenden Mengen im Bombenrohr eingeschlossen wurden und im Ölbad ca $3^1/_2$ Stunde lang auf 150° gehalten wurden. Nach Erkaltenlassen wurde die Bombe geöffnet, wobei die Masse sofort erstarrte. Die Kristalle wurden mit Methylalkohol aus dem Rohr herausgespült und aus Methylalkohol wieder umkristallisiert. Die Analyse ergab, daß zwei Moleküle Carbonester mit einem Molekül Piperazin zusammengetreten sind. Ein zweiter Versuch, der in methylalkoholischer Lösung angestellt wurde, und bei gleicher Temperatur im Bombenrohr vorgenommen wurde, ergab den gleichen Körper. — Schmelzp. 216°.

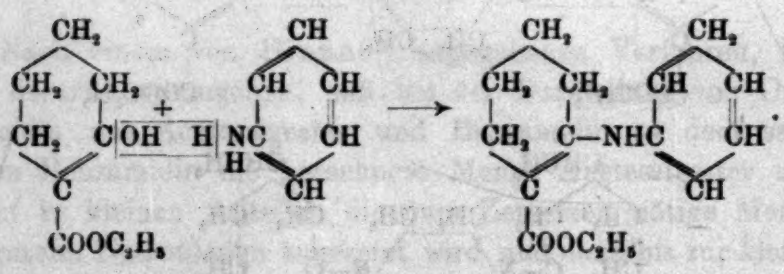
I. 0,133 g gaben 8,55 ccm Stickgas bei 21° und 751 mm Druck.

	Berechnet für $C_{24}H_{38}N_2O_4$:	Gefunden:
N	6,72	7,18 %

II. 0,1157 g gaben 0,2869 g CO_2 und 0,0905 g H_2O.

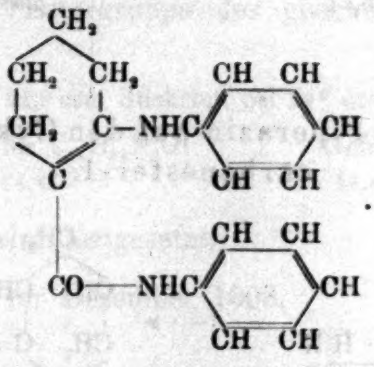
	Berechnet für $C_{24}H_{38}N_2O_4$:	Gefunden:
C	68,88	68,10 %
H	9,00	8,75 „

Einwirkung von Anilin auf den Cyklo-Hexanon-2-carbonester-1.



Da uns noch geringe Mengen von nichtmethyliertem Hexanoncarbonester zur Verfügung standen, konnten wir zwei Versuche noch mit diesem Ester ausführen. Zuerst sollte die Einwirkung von Anilin untersucht werden und dann die von Piperazin auf diesen Ester.

Es sei daran erinnert, daß bei dem oben erwähnten Versuch, Anilin an Methylhexanoncarbonester anzulagern, immer zwei Moleküle auf ein Molekül Ester einwirkten. Es mußte also beim Hexanoncarbonester folgender Körper erwartet werden:



Zuerst wurde in methylalkoholischer Lösung gearbeitet und auf höhere Temperatur erhitzt; es resultierte jedoch hierbei nur das Ausgangsmaterial. Es wurde deshalb bei einer zweiten Probe Anilin mit dem Hexanoncarbonester direkt ohne Lösungsmittel zusammengebracht und einige Zeit auf dem Sandbad erhitzt. Beim Abkühlen in der Kältemischung wurde die Masse dickflüssiger, aber nicht fest; es wurde nochmals auf dem Sandbad kurze Zeit erhitzt und sich selbst im verschlossenen Gefäß überlassen. Nach dreitägigem Stehen konnte man den Beginn der Kristallbildung beobachten. Nach weiteren 10 Tagen hatte sich der Hauptsache nach das Kondensationsprodukt in Form eines einzigen großen Kristalles abgeschieden, der durch geringe Verunreinigungen gelblich gefärbt war. Bei noch längerem Stehen schieden sich keine weiteren Kristalle mehr ab. Nach Herausnehmen, Zerkleinern und Lösen unter gelindem Erwärmen in etwas Methylalkohol schied sich der gelöste Körper nach einiger Zeit in Form kleinerer Kristalle wieder ab. — Schmelzp. 29°.

Der Versuch zeigte, daß Anilin viel schwerer und langsamer auf den Hexanoncarbonester einwirkte, als auf den Methylhexanoncarbonester, und außerdem wurde durch die Analyse nachgewiesen, daß nur ein Molekül Anilin mit einem Molekül Ester in Reaktion getreten sei; daraus erklärt sich auch der niedrige Schmelzpunkt.

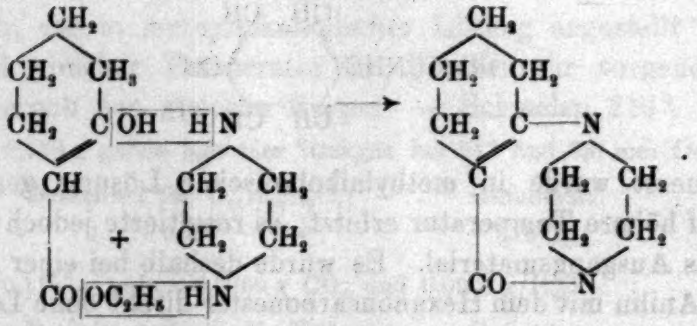
I. 0,1486 g gaben 6,9 ccm Stickgas bei 26° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{19}NO_2$:	Gefunden:
N	5,71	5,10 %.

II. 0,1480 g gaben 7,55 ccm Stickgas bei 25° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{19}NO_2$:	Gefunden:
N	5,71	5,58 %.

Einwirkung von Piperazin auf den Cyklo-Hexanon-2-carbonester-1.



Zunächst wurden Versuche wieder derart angestellt, daß man Piperazin und Carbonester bei gewöhnlichem Druck und verschieden hohen Temperaturen (bis 250°) mit und ohne Anwendung von Lösungsmitteln aufeinander einwirken ließ. Es resultierte jedoch kein Zusammentritt beider. Ebenso erfolglos zeigte es sich, als eine Destillation unter vermindertem Druck vorgenommen wurde. Es wurde darauf der Versuch bei höherem Druck ausgeführt, indem die entsprechenden Mengen im Bombenrohr eingeschlossen wurden und im Ölbad auf 250° ca. 4 Stunden lang erhitzt wurden. Nach Öffnen der Bombenröhre und Abkühlen in der Kältemischung wurde die Flüssigkeit zwar nicht fest, doch konnte der Beginn der Kristallbildung beobachtet werden. Der Erlenmeyerkolben, in den das Gemenge gebracht wurde, wurde gut verschlossen und längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur im evakuierten Exsikkator stehen gelassen; es schieden sich nach einiger Zeit größere Mengen des Kondensationsproduktes aus, die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Alkohol und Äther aus etwas Methylalkohol umkristallisiert werden konnten. Der Schmelz-

punkt dieses sehr gut kristallisierenden Körpers liegt bei 280°. Die Analyse ergab, daß nicht wie bei dem Methylhexanoncarbonester zwei Moleküle Ester reagierten, sondern daß bei dem Hexanoncarbonester ein Molekül Ester und ein Molekül Piperazin und zwar so, wie beim Harnstoff die Carbonyl- (bzw. Enol-) und Estergruppe des gleichen Moleküls angegriffen wird.

0,1611 g gaben 21,8 ccm Stickstoff bei 29° und 747 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
N	14,44	14,43 %.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Göttingen, im Dezember 1908.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XCI. Eine neue Darstellungsweise von Cyanursäure aus Harnstoff;

von

R. von Walther.

Als bequemste Darstellungsmethode für die Cyanursäure gilt die Methode von Wurtz[1]), nach welcher Harnstoff mit Chlor bei erhöhter Temperatur behandelt wird. Als Modifikation derselben ist der Vorschlag Smolkas[2]) anzusehen, wonach Harnstoff mit Brom behandelt wird. Die Benutzung von Säurederivaten des Harnstoffs empfahlen Pelouze[3]) und de Vry.[4])

Es ist auch möglich, aus Harnstoff allein, durch bloßes Erhitzen Cyanursäure zu gewinnen. Diese Beobachtung rührt von Wöhler[5]) her und ist als Schlußfolgerung aus dem Versuch zu betrachten, daß sich beim Erhitzen von Harnsäure die Cyanursäure als partielles Zersetzungsprodukt bildet.[6]) Die Wöhlersche Angabe ist später von Gössmann[7]) etwas verändert worden. Die Polymerisation der Cyansäure bzw. der Halogencyanverbindungen stellt einen zweiten Weg zur Gewinnung der Cyanursäure vor. Serullas[8]), der bekanntlich das polymere feste Chlorcyan gewann, stellte aus diesem auch

---

[1]) Wurtz, Ann. Chem. 64, 307 und Lemoult, Ann. chim. [7] 16, 368.

[2]) Smolka, Wien. Mon. 8, 65.

[3]) Pelouze, Ann. Chem. 44, 106.

[4]) de Vry, Ann. Chem. 61, 249.

[5]) Wöhler, Berz. Jahresb. 11, 83.

[6]) Scheele u. Wöhler, Berz. Jahresb. 10, 82.

[7]) Gössmann, Ann. Chem. 99, 375.

[8]) Serullas, Berz. Jahresb. 9, 86.

zuerst die Cyanursäure dar, die Liebig und Wöhler[1]) als mit der Cyansäure gleich zusammengesetzt erkannten. Später wurde von Klason[2]) angegeben, daß durch Verdunstenlassen einer ätherischen Lösung von Cyansäure die Cyanursäure resultiere.

Die Vorschrift über die Verseifung des Cyanurbromids ist von Merz und Weith[3]) des näheren angegeben worden. Bemerkenswert sind auch die Versuche Bambergers[4]), aus Biuret und cyansaurem Kali, bzw. aus Urethan und Biuret die Cyanursäure zu gewinnen.

Von diesen vorstehend skizzierten Wegen erscheint die Verseifung des Cyanurbromids nach Merz und Weith als das einfachste Herstellungsverfahren. Eine Nachprüfung ergab eine Menge Cyanursäure, die der theoretischen entsprach. Doch ist die Gewinnung des Cyanurbromids eine unliebsame Zwischenstaffel. Es ist deshalb der Harnstoff als Ausgangsmaterial vorzuziehen. Die Methode nach Wurtz, Zersetzung des Harnstoffs bei ca. 150° mit Chlorgas, ergibt ein reines Produkt mit einer Ausbeute von ca. 50—55% der Theorie. Das Verfahren nach Wöhler, Erhitzen des Harnstoffs für sich, lieferte nur gegen 25%, obgleich dasselbe rationeller sein müßte, als dasjenige nach Wurtz, denn bei letzterem ist durch die Wirkung des Chlors ein ziemlich komplizierter Zerfall des Harnstoffs zu erwarten, während bei dem Übergang des Harnstoffs in Cyanursäure einfach ein Ammoniakaustritt zur Bildung der Cyanursäure führt.

Es wurde nun versucht, diesen Ammoniakaustritt durch geeignete Mittel besser herbeizuführen. Der nächstliegende Gedanke, konzentrierte Schwefelsäure als Kondensationsmittel zu benutzen, ergab ein ganz negatives Resultat. Beim Erhitzen von Harnstoff mit dieser Säure findet lebhafte Gasentwicklung statt, beim Verdünnen des Produktes mit Wasser findet gar keine Ausscheidung von Cyanursäure statt. Das Resultat wurde nicht besser, als anhydritische Säure Verwendung fand.

---

[1]) Liebig u. Wöhler, Berz. Jahresb. 11, 83.
[2]) Klason, dies. Journ. [2] 33, 129.
[3]) Merz u. Wirth, Ber. 16, 2896.
[4]) Bamberger, Ber. 23, 1862.

Auch beim Erhitzen des Harnstoffs mit wasserfreiem Chlorcalcium konnte keine Bildung von Cyanursäure konstatiert werden. Anders gestalteten sich jedoch die Verhältnisse, als wasserfreies Chlorzink Verwendung fand.

Werden 10 g Harnstoff mit 20 g vollkommen wasserfreiem Chlorzink im Ölbad auf ca. 220° erhitzt, so ergibt die erkaltete, mit Salzsäure versetzte Schmelze ein Kristallmehl, das aus heißem Wasser umkristallisiert, schöne lange Nadeln von Cyanursäure liefert. Die Ausbeute war bis 62% der Theorie. Eine Vermehrung oder Verminderung des Chlorzinkzusatzes führte zu keiner Erhöhung der Ausbeute.

Analyse der bei 100° getrockneten Säure.

0,1495 g Substanz ergaben 0,1520 g CO_2 und 0,0310 g H_2O.
0,0700 g Substanz ergaben bei 746 mm Druck und 14° 19,7 ccm N.

	Berechnet für $C_3H_3O_3N_3$:	Gefunden:
C	27,91	27,73 %
H	2,33	2,32 „
N	32,56	32,49 „.

Das neue Verfahren ist als ein sehr einfaches und ergiebiges anzusehen, und bietet den Vorteil der Benutzung leicht zugänglicher Ausgangsmaterialien. Auch größere Mengen Cyanursäure können leicht nach ihm gewonnen werden. Auch als Vorlesungsversuch läßt sich die Schmelze von Harnstoff und Chlorzink zur Darstellung der Cyanursäure recht bequem anwenden. Die Mischung der Ausgangsmaterialien wird dann einfach im Reagensglas über freier Flamme vorgenommen. Es tritt hierbei nach kurzer Zeit eine stürmische Gasentwicklung ein, wobei stechend riechende Gase, die wahrscheinlich Cyansäure vorstellen, entweichen. Man erhitzt noch einige Minuten vorsichtig weiter und behandelt dann, wie oben angegeben, die Schmelze mit verdünnter Säure, worauf beim Abkühlen die Cyanursäure auskristallisiert.

Dresden, im November 1908.

Synthese und Formel der Caroschen Säure (Monosulfonpersäure);

von

H. Ahrle.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.]

Die Mischung eines Persulfats mit konzentrierter Schwefelsäure enthält einen Stoff von eigentümlicher Oxydationswirkung, welchen H. Caro 1898 bei Untersuchung über die Oxydation des Anilins und aromatischer Aminbasen entdeckte. Nach ihm nennt man diese Mischung das „Carosche Reagens". Es enthält die sauerstoffreichste Säure des Schwefels, die „Carosche Säure". Besonders in der organischen Chemie sind mit dem Caroschen Reagense überraschende Erfolge erzielt worden. Bei der Einwirkung auf Anilin war Caro[1]) zu Nitro- und Nitrosobenzol gelangt; Bamberger und Tschirner[2]) konnten damit Anilin auch zu Phenylhydroxylamin oxydieren. A. v. Baeyer und Villiger[3]) stellten auffallende Einwirkungen besonders auf cyklische Ketone fest. Es steht wohl zu erwarten, daß das Carosche Reagens noch manche Anwendung erfahren wird.

Über die Natur des darin enthaltenen Stoffes war bisher nur das eine mit Sicherheit festgestellt, daß es sich um eine Säure handelt, welche auf ein Atom Schwefel ein Atom wirksamen Sauerstoff enthält, und ferner wußte man, daß das Verhältnis Oxydationsäquivalent zu Säureäquivalent 2 : 1 beträgt.

Diese Tatsachen lassen nun bezüglich der Zusammensetzung der Caroschen Säure eine zweifache Deutung zu. Sie stimmen für die ursprünglich von A. v. Baeyer und Villiger in Analogie mit den organischen Persäuren gegebene Formel H_2SO_5, falls man eine solche Säure als einbasisch ansieht Aber auch eine zweibasische Peranhydroschwefelsäure von der

[1]) H. Caro, Ztschr. f. angew. Chem. 1898, S. 845.

[2]) Bamberger u. Tschirner, Ber. 32, 1675 (1899).

[3]) A. v. Baeyer u. Villiger, Ber. 32, 3625; 33, 124, 856, 1569, 1781, 2479; 34, 853.

Formel $H_2S_2O_9$ wurde von Armstrong und Lowry neben der Monosulfonpersäure in Betracht gezogen.

Außerdem haben Lowry und West[1]) in einer Pertetrasulfosäure[2]) $H_2S_4O_{14}$ oder $H_2O_2.4SO_3$ für die Carosche Säure noch eine dritte Formel aufgestellt, welche jedoch kaum die richtige sein kann.

Diese Unsicherheit wäre nun sofort gehoben, wenn es gelingen würde, Salze der Caroschen Säure oder diese selbst in reiner Form zu erhalten und zu analysieren; rein analytische Untersuchungen lassen wohl eine Entscheidung zwischen Pertetrasulfosäure $H_2S_4O_{14}$ und den beiden anderen Formeln, nicht aber zwischen den letzteren, nämlich der Monosulfopersäure H_2SO_5 und der Peranhydroschwefelsäure $H_2S_2O_9$ zu. Versuche über die Reindarstellung der Caroschen Säure und ferner kinetische Untersuchungen über die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf konzentrierte Schwefelsäure führten dagegen zum Ziele.

Von Th. Slater Price[3]) wurde es 1906 unternommen, ein Kaliumsalz der Caroschen Säure zu erhalten und durch Analyse desselben über die Formel zu entscheiden. Price, der über die Carosche Säure und ihre Zusammensetzung eine Reihe interessanter Arbeiten veröffentlichte, stellte ein Salzgemisch her, das neben dem Kaliumsalz der Caroschen Säure noch Sulfat, Bisulfat und Persulfat enthielt. Die durch Analyse desselben erhaltenen Resultate sind mit der Annahme einer einbasischen Monosulfopersäure besser in Einklang zu bringen, als mit der Formel $H_2S_2O_9$.

Ebensowenig ist es bisher gelungen, zur reinen Caroschen Säure selbst zu gelangen. Ihre Darstellung durch Isolierung des fertig gebildeten Produktes aus Reaktionsgemischen anzustreben, ist aussichtslos, und es wurde daher versucht, synthetisch diese Säure zu erhalten. Der Weg hierzu war vorgezeichnet durch eine Beobachtung, welche W. Staedel[4]) an

---

[1]) Lowry u. West, Journ. chem. Soc. 77, 950, Transact.

[2]) Die vielfach noch übliche Bezeichnung Sulfosäuren für Abkömmlinge der Schwefelsäure sollte durch die richtigere Sulfonsäure ersetzt werden. D. Red.

[3]) Th. Slater Price, daselbst 89, 53.

[4]) W. Staedel, Ztschr. f. angew. Chem. 1902, S. 642.

dem wasserfreien Hydroperoxyd machte, das 1902 von ihm zum ersten Male kristallisiert und absolut rein erhalten wurde. In der Abhandlung W. Staedels wird über die Einwirkung dieses in seinen Eigenschaften höchst interessanten Stoffes auf Schwefelsäure folgendes berichtet: „Mit Schwefelsäuremonohydrat läßt sich das wasserfreie Hydroperoxyd bei niedriger Temperatur vermischen. Da hierbei bedeutende Wärmeentwicklung auftritt, so muß für gute äußere Kühlung gesorgt werden. Wird diese ungenügend, so entweichen Ströme sehr ozonreichen Sauerstoffs. Die Untersuchung dieser Reaktion ist noch nicht abgeschlossen. Vielleicht gelingt es hierbei, die wasserfreie Monosulfopersäure herzustellen.“ Nun ergaben Untersuchungen über die Kinetik eines sich umwandelnden Gemisches von Hydroperoxyd und Schwefelsäure, daß der Caroschen Säure die ursprünglich von A. v. Baeyer und Villiger gegebene Formel H_2SO_5 zukommt. Die Umsetzung von Schwefelsäuremonohydrat mit wasserfreiem Hydroperoxyd erfolgt also nach der Gleichung:

$$H_2O_2 + H_2SO_4 = H_2SO_5 + H_2O.$$

Es bildet sich dabei neben Monosulfopersäure Wasser, durch welches diese Säure zurückzersetzt wird.

Demnach ist es also Vorbedingung für eine synthetisch herzustellende Carosche Säure, die Bildung und Gegenwart von Wasser völlig auszuschließen. Dies wurde erreicht, indem statt des Monohydrats, das Schwefeltrioxyd selbst auf wasserfreies Hydroperoxyd in äquivalenten Mengen einwirkte. In welcher Weise die Versuche ausgeführt waren und über die Beschaffung des wasserfreien Hydroperoxyd wird unten berichtet.

Die großen Schwierigkeiten dieser neuen synthetischen Methode liegen hauptsächlich in der genauen Dosierung der beiden Komponenten und sind noch nicht vollständig überwunden. Es wurde nur mit kleinen Mengen Schwefeltrioxyd und Hydroperoxyd operiert und Lösungen von sehr hoher Konzentration an Monosulfonpersäure erhalten, die noch teilweise mit den Ausgangsstoffen vermischt waren. In einem Falle gelang es auch, die Säure in wohl ausgebildeten Kristallen zu erhalten, deren Schmelzpunkt weit unter 0° lag. Die Analyse dieser noch mit einer geringen Menge Hydro-

peroxyd verunreinigten 92 prozent. Lösung ergab ein Resultat, woraus sich ebenso wie aus den bereits erwähnten kinetischen Untersuchungen für die Zusammensetzung der Caroschen Säure die Formel H_2SO_5 ergab. An den hochkonzentrierten Lösungen der Caroschen Säure wurden ferner einige bemerkenswerte Eigenschaften dieses Stoffes beobachtet.

I. Theoretischer Teil.

Bei der Elektrolyse von Schwefelsäure bestimmter Konzentration entsteht anodisch die Überschwefelsäure, welche um so rascher hydrolytisch in Carosche Säure zerfällt, je höher die Konzentration der vorhandenen Schwefelsäure ist. Dieses Verhalten veranlaßte bekanntlich den interessanten Streit zwischen Berthelot und Moritz Traube über die Zusammensetzung des elektrolytisch entstandenen Produktes. Traube sah sich bei der Wiederholung seiner Versuche genötigt, die Existenz seines erstgefundenen Schwefeltetroxyds SO_4 (des hypothetischen Anhydrids einer Monosulfopersäure) zu widerrufen. Beide Forscher hatten nämlich Lösungen verschiedenen Alters der Analyse unterzogen. Wie man heute weiß, ist das Verhältnis $SO_3 : O$, das anfänglich 2 : 1 beträgt, nach vollständig eingetretener Hydrolyse 1 : 1. Es entstehen dabei zwei verschiedene Stoffe, von denen der eine, die Carosche Säure, Jod aus Jodkaliumlösung augenblicklich, die noch unzersetzte Überschwefelsäure dagegen Jod nur sehr langsam ausscheidet. Diesen Unterschied verwandten A. v. Baeyer und Villiger zur Analyse einer Lösung, die beide Stoffe enthält. An der gleichen Stelle geben beide Forscher auch einen erschöpfenden historischen Einblick in das interessante Gebiet der Entdeckung der Caroschen Säure.

Besteht nun auf Grund des Verhältnisses $SO_3 : O = 1 : 1$, welches sie fanden, für die Carosche Säure die Formel H_2SO_5 zu Recht, so muß die Hydrolyse der Überschwefelsäure nach Gleichung I erfolgen:

I $$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4.$$

Die Hydrolyse geht jedoch noch weiter, bis zur Bildung

von Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure. Letztere Reaktion ist nun reversibel; denn eine Mischung von Hydroperoxyd und konzentrierter Schwefelsäure zeigt nach A. v. Baeyer und Villiger die gleichen Oxydationswirkungen wie das Carosche Reagens; doch bleiben dabei immer größere Mengen Hydroperoxyd unzersetzt. Die Reaktion müßte nach obigem gemäß Gleichung II erfolgen:

II $$H_2O_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2SO_5 + H_2O.$$

Zu einer anderen Auffassung dieses Vorgangs kamen Lowry und West, welche die Formel H_2SO_5 verwerfen und Pertetrasulfosäure $H_2S_4O_{14}$ neben geringen Mengen Überschwefelsäure entstehen lassen. Später wird nun ein Versuch angeführt, nach welchem auch für dasjenige Produkt, das bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf konzentrierte Schwefelsäure entsteht, ebenfalls das Verhältnis $SO_3 : O = 1 : 1$ Gültigkeit besitzt.

Abgesehen davon läßt sich aber auch theoretisch zeigen, daß einerseits die Annahme einer Monosulfopersäure vieles für sich hat, während die beiden andern Formeln, die Pertetrasulfosäure und die Peranhydroschwefelsäure $H_2S_2O_9$, sich theoretisch nicht rechtfertigen lassen. Ferner ergibt sich dabei die Wertigkeit der Menosulfopersäure.

Die Carosche Säure kann als Derivat des Hydroperoxyds angesehen werden, wenn man hierin ein Wasserstoffatom durch den Rest SO_3H ersetzt. Für das in seinen Eigenschaften der Caroschen Säure ähnliche Benzoylhydroperoxyd-Benzopersäure gilt das gleiche und man erhält folgende Schemata.[1])

$$H{-}O..OH; \quad C_6H_5CO{-}O..CH; \quad SO_3H{-}O..OH.$$

Versucht man nun für die Pertetrasulfosäure eine analoge Konstitution zu geben, so ist eigentlich nur folgendes Symbol denkbar:

$$SO_3H{-}O{-}SO_2{-}O..O{-}SO_2{-}O{-}SO_3H.$$

Sämtliche aufgelösten Formeln, die für die Verbindung $H_2O_2.4SO_3$ gegeben werden können, sind ähnlich konstituiert und laufen wie oben auf eine Kondensation des Hydroperoxyds

[1]) Die Schreibweise —O..OH soll hier den verschiedenen Anschauungen über die Bindung des Atompaares O_2 in Peroxyden Rechnung tragen.

mit dem Radikal der Pyroschwefelsäure hinaus. Von dieser Verbindung läßt sich aber voraussehen, daß sie in wäßriger Lösung sofort einen Zerfall unter Bildung von Schwefelsäure und Perschwefelsäure bzw. Monosulfopersäure erfahren würde. Diese Folgerung spricht gegen die Formel $H_2S_4O_{14}$.

In Erwähnung sei nochmals gebracht, daß sich in einem Wasserstoffsuperoxyd-Schwefelsäuregemisch für die in Frage stehende Säure das Verhältnis $SO_3 : O = 1 : 1$ ergab. Auch die Versuche von Th. Slater Price[1]) über die Hydrolyse der Überschwefelsäure und ihrer Salze sprechen gegen die Annahme einer Pertetrasulfosäure. Danach müßte der Vorgang wie folgt verlaufen:

$$2H_2S_2O_8 = H_2S_4O_{14} + H_2O_2,$$

wonach also Hydroperoxyd entstehen müßte, dieses hatte sich aber nur in geringer Menge gebildet und ist auf Kosten der weitergehenden Hydrolyse von entstandener Caroscher Säure zu setzen. Läßt man aber den Vorgang nach Gleichung I unter Bildung von Monosulfopersäure vor sich gehen, so ergibt sich eine vorzügliche Übereinstimmung der praktischen und berechneten Werte. M. Mugdan[2]) und später Schellhaas[3]) haben ferner diese Umwandlung als monomolekular erkannt, was ebenfalls in Einklang mit Monosulfopersäure steht.

Aus den bisherigen Ergebnissen läßt sich also ersehen, daß der Caroschen Säure die Formel $H_2S_4O_{14}$ nicht zukommen kann. Weniger einfach ist es, zwischen Monosulfopersäure und Peranhydroschwefelsäure zu entscheiden.

Der Formel H_2SO_5 stand zunächst eine Tatsache im Wege, welche Armstrong und Lowry[4]) an einer neutralen Lösung des Calciumsalzes der Caroschen Säure beobachteten. Sie fanden, daß bei der Zersetzung dieser Lösung auf zwei Atome wirksamen Sauerstoff 1 Mol Schwefelsäure entsteht, somit dem Verhältnis Oxydationsäquivalent zu Säureäquivalent, O/2:H der Wert 2:1 zukommt.

Der Formel H_2SO_5 nach müßte dieser Wert 1:1 sein.

---

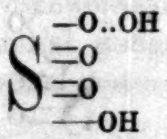
[1]) Th. Slater Price, Ber. 35, 291.
[2]) H. Mugdan, Ztschr. f. Elektrochem. 9, 719, vgl. 9, 980.
[3]) Schellhaas, Dissertation, Braunschweig 1906, S. 86.
[4]) Proceed. of the Royal Soc. 70, 94.

Price hatte auch noch während der Arbeiten von Armstrong und Lowry diesen Wert gefunden. Nun ist es aber nicht gleichgültig, welches Alkali man bei der Titration einer die Carosche Säure enthaltenden Lösung verwendet. Mit Natronlauge wird gerade die Hälfte an Säuretitre gefunden, wie mit Barytwasser, durch welches die Carosche Säure zersetzt wird. Diese Zersetzung hatte bereits M. Traube beobachtet und später A. v. Baeyer und Villiger bestätigt. Als daher Th. Slater Price, von Armstrong und Lowry auf diesen Umstand aufmerksam gemacht, seine Versuche unter Verwendung von Natronlauge wiederholte, ergab sich ebenfalls der Wert 2:1.

Trotzdem war es hiermit noch nicht gelungen, für die Peranhydroschwefelsäure zu entscheiden, denn Armstrong und Lowry wiesen darauf hin, daß das Verhältnis $O/2:H = 2:1$ auch für eine einwertige Monosulfopersäure besteht. Es ist noch zu bemerken, daß auch M. Mugdan in der bereits erwähnten Arbeit der Formel $H_2S_2O_9$ den Vorzug gab. Er hatte das Verhältnis von Jod zur Aciditätsabnahme während der Hydrolyse von Überschwefelsäure wie 2:1 gefunden, was aber auch für die einwertige Monosulfopersäure zutrifft. Hierauf von Th. Slater Price aufmerksam gemacht, berichtigte M. Mugdan später seine Ergebnisse.

Ist also die Carosche Säure eine Monosulfopersäure, so muß sie einbasisch sein. Hierzu geben nun wiederum theoretische Betrachtungen wertvollen Aufschluß.

Aus der Konstitution



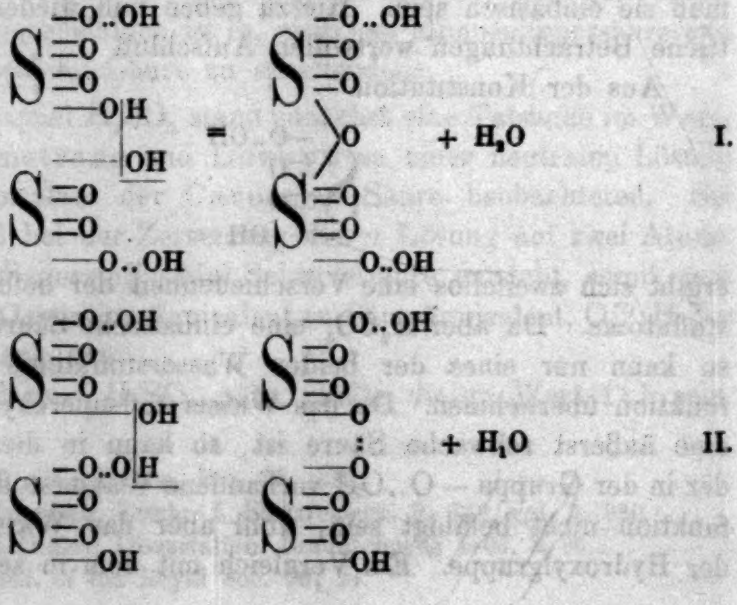
ergibt sich zweifellos eine Verschiedenheit der beiden Wasserstoffatome. Da aber H_2SO_5 eine einbasische Säure sein muß, so kann nur eines der beiden Wasserstoffatome die Säurefunktion übernehmen. Da das Wasserstoffsuperoxyd selbst nur eine äußerst schwache Säure ist, so kann in dieser Formel der in der Gruppe —O..OH vorhandene Wasserstoff zur Säurefunktion nicht befähigt sein, wohl aber das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe. Ein Vergleich mit dem in seinen Eigen-

schaften der Caroschen Säure sehr ähnlichen Benzoylhydroperoxyd bestätigt dies. Für dieses ist nach der Gefriermethode nachgewiesen, daß es die Molekulargröße $C_6H_5—CO—OOH$ besitzt. Wie in der Schwefelsäure ist hier in der Benzoesäure an Stelle des Hydroxyls die Gruppe —O..OH getreten. Die Folge davon ist eine Abnahme der sauren Natur. Trotz des acidifizierenden Einflusses der Benzoylgruppe, $C_6H_5—CO—$, ist in der Tat das Natriumsalz des Benzoylhydroperoxyds schon durch Kohlensäure zersetzbar. In der einbasischen Benzoesäure kann nur ein Hydroxyl durch den Rest —O..OH ersetzt werden; bei der zweiwertigen Schwefelsäure läßt sich denken, daß ein Hydroxyl mit dem Hydroperoxyd unter Wasseraustritt reagiert und nur noch der Wasserstoff des anderen als Ion abgespalten werden kann. Die mit dem Ersatz der Hydroxylgruppe durch das Radikal —O..OH verbundene Änderung des Säurecharakters (wie im Benzoylhydroperoxyd) kennzeichnet also scharf die Monosulfopersäure als einbasisch und spricht anderseits gegen die Existenz einer Peranhydroschwefelsäure.

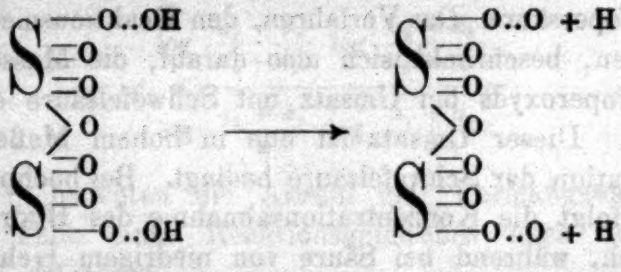
Es wäre ja denkbar, daß die Bildung dieser letzteren Säure erfolgen könnte, wenn die nach Gleichung I oder II entstandenen Mole H_2SO_5 unter Wasseraustritt reagierten.

$$2H_2SO_5 = H_2S_2O_9 + H_2O.$$

Demnach sind zwei Konstitutionsformeln in Betracht zu ziehen:

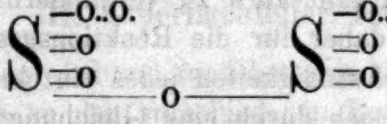


Die letztere Formel könnte nach den eben gemachten Erörterungen nur eine einbasische Verbindung sein, was dem Verhältnis O/2 : H = 2 : 1 widerspricht. Noch weniger sind die sauren Eigenschaften der Caroschen Säure aus Formel I zu erkennen und hier kommt noch ein weiteres hinzu, woraus sich ergibt, daß eine solche Verbindung in wäßriger Lösung gar nicht beständig sein kann. Wäre die Carosche Säure wirklich eine zweibasische perhydroxylierte Pyroschwefelsäure, wie Formel I zeigt, so müßte sie in die Ionen:



zerfallen.

Wenn nun schon das Anion der Pyroschwefelsäure S_2O_7 in Wasser fast momentan einen Zerfall in HSO_4 erfährt ($S_2O_7 + H_2O = 2HSO_4$), so ist für das Anion



eine größere Beständigkeit nicht zu erwarten, zumal durch Hydrolyse leicht ein Zerfall in das unbeständige Anion S_2O_7 und in die Ionen des Hydroperoxyds erfolgen kann.

Es lassen sich also theoretisch Einwände gegen die Annahme einer Peranhydroschwefelsäure finden, während zum Teil dasselbe Beweismaterial geeignet ist, die Eigenschaften einer einbasischen Monosulfopersäure durch die Theorie vollauf zu begründen.

II. Prinzip des experimentellen Verfahrens zur Entscheidung der Zusammensetzung.

Die nach Gleichung I vor sich gehende Bildung der Caroschen Säure aus Überschwefelsäure wurde schon des öfteren zur Entscheidung der Formel herangezogen; dagegen ist bis jetzt nur von Lowry und West versucht worden, aus

der Umsetzung zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure diese Frage zu lösen.

Auf das dabei entstehende Produkt trifft, wie ein Versuch zeigte, das Verhältnis $SO_3 : O = 1 : 1$ zu, was Lowry und West bestreiten. Wenn es nun gelingt nachzuweisen, daß sich an dieser Reaktion nur 1 Mol Hydroperoxyd beteiligt, so ist damit die Richtigkeit der von A. v. Baeyer und Villiger gegebenen Formel H_2SO_5 bewiesen und auf Grund des Verhältnisses $O/2 : H = 2 : 1$ ergibt sich dann die Einwertigkeit der Monosulfopersäure. Das Verfahren, den Reaktionsmechanismus klarzulegen, beschränkt sich also darauf, die Massenwirkung des Hydroperoxyds bei Umsatz mit Schwefelsäure einzeln zu ermitteln. Dieser Umsatz ist nun in hohem Maße von der Konzentration der Schwefelsäure bedingt. Bei hochprozentiger Säure erfolgt die Konzentrationsabnahme des Hydroperoxyds sehr rasch, während bei Säure von niedrigem Gehalte diese Änderung nur sehr langsam erfolgt. Ferner ist die Reaktion reversibel und die Hydrolyse der entstehenden Caroschen Säure strebt den Betrag der Umsetzung zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure zu vermindern. Infolge dieser Gegenwirkung ist daher für die Reaktionsgeschwindigkeit die Differenz der Geschwindigkeiten jedes einzelnen Vorganges zu setzen. Dies läßt sich durch eine Gleichung ausdrücken:

$$-\frac{dc}{dt} = k . C_1^{n_1} . C_2^{n_2} - k' C_1'^{n'} . C_2'^{n'_2},$$

worin C_1 die Konzentration des Hydroperoxyds, C_2 die der Schwefelsäure, C_1' und C_2' die Konzentrationen der Caroschen Säure und des gebildeten Wassers bedeuten. k und k' sind Geschwindigkeitskoeffizienten.

Wenn nun zu Anfang des Umsatzes die Menge der entstehenden Reaktionsprodukte noch klein ist, so fällt die Gegenwirkung der Hydrolyse noch nicht sehr ins Gewicht, und man kann in obiger Gleichung das mit dem Minuszeichen versehene Produkt praktisch gleich Null setzen. Hält man ferner während der ganzen Dauer der Umwandlung die Schwefelsäure in genügend großem Überschuß, so kann auch $C_2^{n_2}$ vernachlässigt werden, und das ganze vereinfacht sich zur Gleichung:

$$-\frac{dc_1}{dt} = k . C_1^{n_1}.$$

Großer Überschuß an Schwefelsäure und die Bedingung, die Messung der Geschwindigkeit nur auf kurze Anfangsstadien zu beschränken, ermöglichen es, die Anzahl Mole Hydroperoxyd zu ermitteln, die sich am Umsatz beteiligen. Für den Fall des Versuchs treten an Stelle der Differentiale endliche Differenzen und für C_1 das algebraische Mittel zweier genügend nahe beieinander liegender Konzentrationen des noch vorhandenen Hydroperoxyds. Es ergibt sich schließlich durch Division und Logarithmierung für n_1 der Ausdruck

$$n_1 = \frac{\log \frac{a_1 - a_2}{t_2 - t_1} \log \frac{a_2 - a_3}{t_3 - t_2}}{\log \frac{a_1 + a_2}{2} \log \frac{a_2 + a_3}{2}}.$$

$a_1\ a_2\ a_3 \ldots$ bedeuten die Anzahl cm³ Permanganat, welche aliquote Teile eines Reaktionsgemisches nach den Zeiten $t_1\ t_2\ t_3 \ldots$ erfordern.

III. Experimenteller Teil.

Im Folgenden wird nun zunächst eine Methode beschrieben, aus welcher das zu den verschiedenen Reaktionen, vor allem für die Umsetzung mit Schwefeltrioxyd erforderliche absolut wasserfreie Hydroperoxyd erhalten werden kann. Sodann sind die Ergebnisse der Einwirkung auf konzentrierte Schwefelsäure und Monohydrat, ferner die Versuche zur Synthese der Caroschen Säure zusammengestellt.

1. Die Darstellung des 100 prozent. Hydroperoxyds.

Das Verfahren gründet sich in kurzem darauf, aus verdünnteren Lösungen durch Destillation im Vakuum hochkonzentrierte Präparate zu erhalten, und aus diesem durch Abkühlen auf niedrige Temperatur Kristalle von Hydroperoxyd auszuscheiden. Diese werden dann von der umgebenden Mutterlauge getrennt.

Als Ausgangsmaterial diente das 30 prozent. Perhydrol der Firma Merck Darmstadt, das jeden Anforderungen an Reinheit in vollem Umfange entspricht. Über die Konstruktion

und Handhabung des zur Destillation dienenden Apparates ist an anderer Stelle[1]) näher eingegangen. Bei Ausführung eines Versuchs wird zur Kontrolle des regelmäßigen Verlaufs während der ganzen Dauer der Destillation Vakuum, Temperatur und Zeit notiert. Aus einer Reihe von Vorversuchen ergab sich schließlich folgende Arbeitsweise. Man destilliert von 200 g oder ca. 185 cm^3 30 prozent. Perhydroxyd ca. 120 cm^3, d. h. 65% des Volumens innerhalb 1—2 Stunden ab. Dabei beträgt das Vakuum ca. 25 mm und die Temperatur steigt vom beginnenden Sieden bei 25° bis 50° an. In dem Destillierkolben verbleiben dann ca. 50—60 g eines 80—85 prozent. Hydroperoxyds, was einer Ausbeute von 75% entspricht.

Die Konzentration der Rückstände und Vorläufe wurde mit Permanganat ermittelt; doch ist auch folgendes einfache Mittel sehr bequem. Der katalytische Zerfall der endothermen Verbindung H_2O_2 unter Wärmeentwicklung läßt sich, wie W. Staedel[2]) gezeigt hat, besonders gut mit dem 100proz. Produkte demonstrieren. Ebenfalls auf einem spontanen Zerfall des Hydroperoxyds beruht die folgende Reaktion.

Wird ein Tropfen eines hochkonzentrierten Kolbenrückstandes auf Filtrierpapier gebracht, so diffundiert das Wasser rascher nach außen hin und in der Mitte ist die Zellulose um so stärker angegriffen und aufgequollen, je höher die Konzentration war.

Gibt man nun auf diese Stelle einen Tropfen Eisenchloridlösung, so entsteht eine dunkelgelbe bis braune Färbung und es tritt unter Aufzischen plötzlich Entflammung ein. Aus der Zeit die hierzu nötig ist und dem Aussehen der betupften Stelle vor und nach Zugabe des Eisenchlorids ist es bei einiger Übung möglich, die Konzentration auf 2—3% abzuschätzen.

Bei 100prozent. Wasserstoffsuperoxyd verquillt das Papier zu einer fast durchsichtigen Masse, die mit Eisenchlorid beinahe momentan reagiert. Lösungen von niedriger Konzentration als ca. 75% geben auch dunkelgelbe Färbung, die meist

---

[1]) H. Ahrle, Dissertation, Darmstadt, S. 19.
[2]) W. Staedel. Ztschr. f. angew. 1902, S. 642.

innerhalb einer Minute in den hellgelben Farbenton des Eisenchlorids umschlägt.

Für die weitere Verarbeitung der hochprozentigen Destillationsprodukte auf reines Hydroperoxyd durch Ausfrieren ergibt sich ein bestimmtes Konzentrationsintervall, dessen Grenzen nach unten durch die Zusammensetzung der eutektischen Mischung und nach oben durch diejenige höhere Konzentration bedingt werden, bei welcher eine noch annehmbare Ausbeute durch Destillation erzielt wird. Mit steigendem Gehalt an Hydroperoxyd vermindern sich nämlich die Ausbeuten ziemlich rasch.

Die ungefähre Zusammensetzung des eutektischen Gemisches ergab sich aus einigen Gefrierpunktsbestimmungen für Lösungen von hohem und niedrigem Gehalte annähernd zu 64% Wasserstoffsuperoxyd und 36% Wasser.

a) Apparat nach W. Staedel zur Verarbeitung größerer Mengen Wasserstoffsuperoxyd auf 100 prozentisches.

Bringt man eine hochkonzentrierte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zum Kristallisieren und gießt die Mutterlauge von den Kristallen ab, so gelingt es, durch Schmelzen des Rückstandes und weiteres Gefrierenlassen schließlich absolut wasserfreies Hydroperoxyd darzustellen. Die Einrichtung des von W. Staedel konstruierten Apparates, in welchem größere Mengen verarbeitet wurden, ist aus Figur 1 ersichtlich.

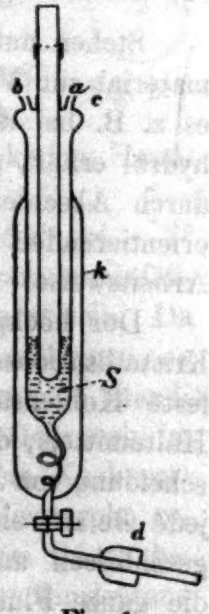


Fig. 1.

Ein Luftmantel *k* umgibt ein zur Aufnahme hochkonzentrierter Lösungen bestimmtes Kristallisationsgefäß *S*, an dessen unterem Ende eine mehrfach in Spiralen gewundene sehr enge Glasröhre angeschmolzen ist, die sich nach Austreten aus dem Luftmantel wieder etwas erweitert. Sie ist mit einem einfach durchbohrten Hahn versehen, nach seitwärts abgebogen und läuft durch eine Kappe *d*, an letztere können mittelst Glasschliff zweckentsprechende Vorlagen luftdicht angeschlossen werden.

Wird bei geschlossenem Hahn in das Kristallisationsgefäß Flüssigkeit eingegeben, so verhindert die in der drei bis vier Windungen langen Spirale eingeschlossene Luft ein Vordringen der Flüssigkeit bis zum Hahn.

In *S* ist durch den Glasschliff *a* ein ca. 3 cm weites Glasrohr eingesetzt. Es taucht in die Flüssigkeit ein und wird mit Kältemitteln, meist Würfel aus fester Kohlensäure und Äther, beschickt. Die unterkühlten Lösungen werden vermittelst eines durch den Tubus *b* eingeführten Wasserstoffsuperoxydkriställchen geimpft. Danach wird der Tubus durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen. Ist nun Kristallisation erfolgt, so öffnet man den Hahn, saugt von der Kristallmasse die Mutterlauge in die Vorlagen ab, schließt den Hahn wieder und läßt nach Entfernen der Kältemischung die Kristalle schmelzen. Diese Operation wird mehrmals wiederholt. In den Tubus *c* mündet ein eingeschliffenes Chlorkalciumrohr, durch welches beim Absaugen der Mutterlaugen trockene Luft in den Apparat nachströmt.

b) Entfernen der Mutterlauge durch Abschleudern.

Stehen nur kleinere Mengen hochprozentisches Ausgangsmaterial zur Verfügung, etwa 50—60 g 85 prozent., wie man es z. B. bei der Destillation von 200 g von 30 prozent. Perhydrol erhält, so empfiehlt es sich, Kristalle und Mutterlauge durch Abschleudern von einander zu trennen. Nach einigen orientierenden Vorversuchen ergab sich schließlich folgende Arbeitsweise:

Der hochprozentige Destillationsrückstand wurde in eine Kristallisationsschale gegeben und diese durch Einsetzen in feste Kohlensäure gekühlt. Je tiefer die Temperatur des Kältemittels, desto reichlicher erfolgt (nach dem Impfen) Abscheidung von Kristallen; bei fester Kohlensäure war außerdem jede Gefahr einer Verunreinigung des Inhalts der Schale ausgeschlossen und ein sauberes Arbeiten ermöglicht. Sobald die ganze Flüssigkeit von Kristallen durchsetzt ist, wird die Schale aus der festen Kohlensäure herausgenommen, die Kristalle mit einem Glasspatel zerdrückt, bis die Kristalle eben zu schmelzen beginnen. Es wird nun rasch nochmals abgegossen und die so mit einer geringen Menge ihrer eigenen

Schmelzflüssigkeit gewaschenen Kristalle sofort in den schon bereit stehenden Schmelzapparat eingefüllt. Die durch Abgießen und Abschleudern erhaltenen Flüssigkeiten werden vereinigt und die Operation so lange wiederholt, als sich noch schön ausgebildete Kristalle erzielen lassen. Nicht selten gelang es, auf diese Weise direkt das 100 prozent. Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten.

Zum Abschleudern der Mutterlauge eignet sich sehr gut der in Fig. 2 skizzierte Apparat. Ein zur Aufnahme der Kristalle bestimmter Glaszylinder ist am Boden siebartig durchlöchert und durch einen aufgeschliffenen Deckel verschließbar. Die Wände und der Boden werden zunächst mit reinem Ceresin ausgekleidet und in die noch weiche Masse mit einem dünn ausgezogenen Glasstab durch die Öffnungen am Boden von außen her kleine, konisch zulaufende Kanäle eingestoßen. Dieser Zylinder ist nun durch Glasschliff in den trichterförmigen Hals des zum Auffangen der abgeschleuderten Flüssigkeiten dienenden Gefäßes eingepaßt, dessen Wandung oben bei *o* zum Passieren der Luft durchbohrt ist. Das Ganze ruht in einem zylinderförmigen mit Watte ausgelegten Drahtgeflecht und wird mit starkem Draht an eine kleine Handschleuder befestigt.

Fig. 2.

Um zu vermeiden, daß beim Einfüllen der bei —2° schmelzenden Kristalle Verluste in *r* durch die warmen Gefäßwandungen eintreten, muß für deren Kühlung gesorgt sein. Da sich nun die kalten Glasteile mit Feuchtigkeit beschlagen, so wurde die ganze Vorrichtung auf ein Gestell in einem Standzylinder eingesetzt und 1—2 Stunden lang vor Gebrauch im Eisschrank gekühlt. Der Zylinder war mit einem Kork verschlossen und durch dessen Bohrung ein Chlorkalciumrohr gesteckt. Außerdem wurde die Luft noch durch am Boden befindliches Phosphorpentoxyd getrocknet. Diese Einrichtung diente auch zum Trocknen und Aufbewahren des nach Gebrauch mit Wasser ausgespülten Zylinders *r*.

Es bleibt noch zu erwähnen, daß die nach dem Ausschleudern in *r* befindlichen rein weißen Kristalle von fast

seidenglänzendem Aussehen ein fest zusammenhaftendes Konglomerat bilden. Dreht man den gefüllten Zylinder um, so genügt eine plötzliche ruckartige Erschütterung, um die ganze Masse mit einem Male in ein entsprechend hergerichtetes Aufnahmegefäß — meist ausparaffinierte Wägegläschen — überzuführen.

Ein rasches Arbeiten ist somit ermöglicht und die ganze Operation vom Einfüllen der benetzten Kristalle bis zum Entleeren von *r* dauert höchstens 4—5 Minuten. Das Wägegläschen wird in ein weiteres großes, innen mit Staniol ausgelegtes eingesetzt, und so in Baumwolle verpackt im evakuierten Exsikkator über Chlorkalcium kühl aufbewahrt. Nach mehreren Tagen bis über eine Woche zeigt sich keine Veränderung des Gehaltes.

2. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf konzentrierte Schwefelsäure.

Bei der Wechselwirkung zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure, welche zur Bildung der Caroschen Säure führt, gelangten die beiden Komponenten in verschiedener Konzentration zur Umsetzung. Es ergab sich, was auch schon Lowry und West bemerkten, daß die Reaktion in hohem Maße von der Konzentration der Schwefelsäure abhängt und beim Zusammenbringen der 100 prozent. Stoffe fast momentan verläuft.

Die Versuche, die Reaktionsgeschwindigkeit zu ermitteln, waren wie folgt ausgeführt: 100 ccm verschieden konzentrierte Schwefelsäure wurden in Stöpselflaschen von ca. 300 ccm Inhalt unterkühlt, dann in Eiswasser gestellt, je nach Konzentration durch Eis-Kochsalzmischung vorsichtig auf $-10°$ bis $-15°$ 2—5 ccm hochprozent. Wasserstoffsuperoxyd unter gutem Umschütteln der Flasche zugegeben, und die Pipette durch möglichst rasch wiederholtes Aufsaugen und Abfließenlassen mit der Reaktionsflüssigkeit ausgespült. Nun erfolgte in verschiedenen Zeitabständen die Probenahme, es wurden meist 5 ccm, bei einigen Versuchsreihen auch nur 2 ccm herausgenommen und in 200—300 ccm Eiswasser eingegeben.

Die Notierung der Zeit geschah derart, daß dabei der Fortschritt der Reaktion während des Aufsaugens und Ent-

leerens der Reaktionsflüssigkeit berücksichtigt wurde. Für jede der zur Berechnung von n_1 unten angeführten Versuchsreihen war es nötig, erst einige Voruntersuchungen zur Orientierung zu unternehmen, um zuerst die Geschwindigkeit des Vorgangs, wie sie mit der Konzentration der Komponenten variiert, kennen zu lernen.

Ferner gestaltete sich die Feststellung der Zeiten nicht einfach, da nur kurze Anfangsstadien des Reaktionsverlaufs, bei dem aber die Geschwindigkeit des Umsatzes eine verhältnismäßig große ist, für die Berechnung von n_1 nach früher Gesagtem brauchbar sind. Die Zeit zwischen dem Aufsaugen der Proben und dem Einfallen des letzten Tropfens in das Eiswasser konnte nun dadurch erheblich verkürzt werden, daß Pipetten mit möglichst weiter Ausflußöffnung zur Verwendung kamen und höchstens der dritte Tropfen bei allen Proben abgewartet wurde.

Aus einer Reihe von Versuchen seien einige hier angeführt.

Der Mittelwert aus allen Beobachtungen ergab für n_1 die Zahl 1,11, die Einwirkung der konz. H_2SO_4 auf H_2O_2 erfolgte also nach der Gleichung:

$$H_2O_2 + H_2SO_4 = H_2SO_5 + H_2O.$$

Tabelle I.

1 Zeit der Probenahme	2 ccm Permanganat	3 algebraisch. Mittel C	4 $\psi = -\frac{dc_1}{dt}$	5 n_1 berechnet aus
$t_1 = 191''$	$a_1 = 9{,}20$	8,30	$\varphi_1 = \frac{1{,}80}{49} = 0{,}03873$	aus φ_1 u. φ_2 $n_1 = 1{,}1$
$t_2 = 240''$	$a_2 = 7{,}40$	6,65	$\varphi_2 = \frac{1{,}70}{60} = 0{,}02833$	
$t_3 = 300''$	$a_3 = 5{,}70$			
$t_4 = 480''$	$a_4 = 5{,}70$	—	—	
$t_5 = 600''$	$a_5 = 5{,}70$	—	—	

Gemischt: 100 ccm 95prozent. H_2SO_4
5 ccm 30prozent. H_2O_2.

Tabelle II.

1 Zeit der Probenahme	2 ccm Permanganat	3 algebraisch. Mittel C	4 $\varphi = -\frac{dc_1}{dt}$	5 n_1 berechnet aus
$t_1 = 17''$	$a_1 = 15{,}20$			
		14,57	$\varphi_1 = \frac{1{,}25}{29} = 0{,}04311$	aus φ_1 u. φ_2
$t_2 = 46''$	$a_2 = 13{,}95$			$n_1 = 1{,}15$
		13,14	$\varphi_2 = \frac{1{,}65}{43} = 0{,}03837$	
$t_3 = 89''$	$a_3 = 12{,}30$			
		11,82	$\varphi_3 = \frac{0{,}90}{25} = 0{,}03500$	aus φ_2 u. φ_3
$t_4 = 114''$	$a_4 = 11{,}40$			$n_1 = 0{,}61$
		—	—	
$t_5 = 161''$	$a_5 = 8{,}80$			
		—	—	
$t_6 = 307''$	$a_6 = 5{,}80$			
		—	—	
$t_7 = 11$ Min.	—			
		—	—	
$t_8 = 21$ „	—			
		—	—	
$t_9 = 56$ „	—			

Mittel für $n_1 = 0{,}88$ Mole.

Gemischt: 100 ccm 90 prozent. H_2SO_4
1 ccm 70 prozent. H_2O_2.

Tabelle III.

1 Zeit der Probenahme	2 ccm Permanganat	3 algebraisch. Mittel C	4 $\varphi = -\frac{dc_1}{dt}$	5 n_1 berechnet aus
$t_1 = 20''$	$a_1 = 105{,}22$			
		97,55	$\varphi_1 = \frac{15{,}33}{20} = 0{,}7665$	aus φ_1 u. φ_2
$t_2 = 40''$	$a_2 = 89{,}89$			$n_1 = 1{,}02$
		80,44	$\varphi_2 = \frac{18{,}90}{30} = 0{,}6300$	
$t_3 = 70''$	$a_3 = 70{,}99$			
		66,29	$\varphi_3 = \frac{9{,}39}{17} = 0{,}5524$	aus φ_1 u. φ_2
$t_4 = 87''$	$a_4 = 61{,}60$			$n_1 = 0{,}70$
		—	—	
$t_5 = 110''$	$a_5 = 47{,}80$			

Mittel = 0,86.

Gemischt: 100 ccm 100 prozent. H_2SO_4
5 ccm 75 prozent. H_2O_2.

3. Das Gleichgewicht zwischen Hydroperoxyd und Schwefelsäure.

Setzt man in der Gleichung (S. 138) für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{d e_1}{d t} = 0,$$

so erhält man den Ausdruck für den Zustand des Gleichgewichts:

$$K = \frac{C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2}}{C_1'^{n_1'} \cdot C_2'^{n_2'}},$$

worin C_1, C_2, C_1' und C_2' der Reihe nach die in 100 g Gleichgewichtsflüssigkeit enthaltenen Mole Schwefelsäure, Hydroperoxyd, Monosulfopersäure und Wasser bedeuten.

Es wurden nun die Versuche sowohl mit beliebigen Mengen verschiedener Konzentration, als auch mit äquivalenten Mengen der wasserfreien Ausgangsstoffe ausgeführt. Als Reaktionsgefäße verwandte ich hohe Wägegläschen, die in Eis eingesetzt wurden. Zum Abwägen der mit einer gekühlten Pipette herausgenommenen Proben gibt man diese in ein ausparaffiniertes Wägegläschen, welches in ein größeres, innen mit Staniol belegtes eingesetzt wird. Die Operation des Wiegens soll sich möglichst rasch vollziehen, weshalb die Wage mit dem vorher ungefähr ermittelten Gewicht des herausgenommenen Volumens vorbereitet wird. Den Inhalt der Gläschen gießt man auf Eiswasser aus und füllt schließlich auf 500 ccm auf. Das Wasserstoffsuperoxyd wurde durch Titration mit $n/100$-Permanganat ermittelt, zur selben Flüssigkeit ein Überschuß von Ferrosulfat zugefügt und mit $n/10$-Permanganat zurücktitriert; daraus ergibt sich die Menge der Caroschen Säure. Die nach dem Umsatz noch vorhandene Schwefelsäure ergibt sich aus der Differenz der gesamten ursprünglich vorhandenen Schwefelsäure und der für die Carosche Säure (H_2SO_5) verbrauchten. Ein aliquoter Teil der auf 500 ccm aufgefüllten Probe wurde deshalb nach Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von kolloidalem Platin mehrere Stunden lang in gelindem Sieden erhalten und nach dem Erkalten mit $n/5$-Natronlauge titriert. Dies ergab die Gesamtschwefelsäure, von welcher die der Monosulfopersäure äquivalente Menge in Abzug gebracht wurde.

Nachstehend folgen nun einige Versuche, welche mit beliebigen Mengen konzentrierter Schwefelsäure und hochprozentischem Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt wurden.

Versuch Nr. 1.

Gemischt: 5,5028 g H_2SO_4 96,13 prozent.
2,5200 g H_2O_2 57,31 prozent.

1	2	3	4	5
Mol H_2SO_4	Mol H_2O_2	Mol H_2SO_5	Mol H_2O	
0,4581	0,2019	0,2115	1,4050	K = 0,311

Versuch Nr. 2.

Gemischt: 5,6072 g H_2SO_4 96,13 prozent.
2,5315 g H_2O_2 57,31 prozent.

1	2	3	4	5
Mol H_2SO_4	Mol H_2O	Mol H_2SO_5	Mol H_2O	
0,4521	0,2092	0,2118	1,3970	K = 0,319

Versuch Nr. 3.

Gemischt: 9,2430 g H_2SO_4 96,12 prozent.
2,3674 g H_2O_2 30,37 prozent.

1	2	3	4	5
Mol H_2SO_4	Mol H_2O_2	Mol H_2SO_5	Mol H_2O	
0,6614	0,0585	0,1251	1,0461	K = 0,300

Versuch Nr. 4.

Gemischt: 9,3550 g H_2SO_4 96,10 prozent.
1,2762 g H_2O_2 90,24 prozent.

1	2	3	4	5
Mol H_2SO_4	Mol H_2O_2	Mol H_2SO_5	Mol H_2O	
0,6106	0,0688	0,2507	0,5133	K = 0,327

Bei diesen und den späterhin angeführten Versuchen war aus dem Umsatz der Schwefelsäure mit dem Hydroperoxyd ein Produkt entstanden, auf welches die Zusammensetzung $SO_3 : O = 1 : 1$ zutrifft. In einer aus 30 prozent. Wasserstoffsuperoxyd und 98,5 prozent. Schwefelsäure bereiteten Lösung von Caroscher Säure wurde die Schwefelsäure in üblicher Weise mit Baryumphosphat ausgefällt und in aliquoten Teilen der vom Baryumsulfat befreiten Lösung nach Wegnehmen des noch vorhandenen Hydroperoxyds mit Permanganat Carosche Säure jodometrisch und die durch Umsetzung mit Jodkalium entstehende Schwefelsäure bestimmt.

50 ccm Lösung verbrauchen 7,6 ccm n/10 Thiosulfat.
50 ccm Lösung geben 0,1048 g $BaSO_4$.

Daraus berechnet sich $O : BaSO_4 = 1 : 1{,}2$.

Sollen die beiden reagierenden Stoffe, das Hydroperoxyd und die Schwefelsäure, in wasserfreiem Zustande und in äquivalenten Mengen aufeinander einwirken, so erfordert ihre Dosierung, weil beide sehr hygroskopisch sind, besondere Vorsicht.

Ein Apparat, der auch gleichzeitig ein successives Mischen der abgewogenen Substanzen ermöglicht, ist die zur Oleumbestimmung von Lunge und Rey konstruierte Pipette. In den Mantel, der die eigentliche Pipette umgibt, führt man etwas 100 prozent. Hydroperoxyd ein, bestimmt dessen Gewicht und berechnet die äquivalente Menge Schwefelsäuremonohydrat. Das ungefähre Gewicht desselben tariert man in einem Wägegläschen und entnimmt aus diesem durch allmähliches Aufsaugen mit der evakuierten Pipette so viel Schwefelsäure, bis die berechnete Gewichtszunahme mit möglichst kleiner Abweichung erreicht ist. Während jedesmal die Schwefelsäure aufgesaugt wird, steht das mit dem Wasserstoffsuperoxyd beschickte Gefäß im Exsikkator über Chlorcalcium.

Sind die Substanzen in dieser Weise zur Mischung vorbereitet, so taucht man die Pipette ein kurzes Stück in kalten Alkohol ein, dessen Temperatur man durch Eintragen kleiner Mengen fester Kohlensäure beliebig tief, etwa zwischen 0^0 und -10^0, halten kann.

Es erfolgt nun zunächst tropfenweise die Mischung mit der Schwefelsäure, dann gibt man langsam den übrigen Anteil zu und spült durch zwei- bis dreimaliges Aufsaugen und Abfließenlassen der Reaktionsflüssigkeit die noch mit Schwefelsäure benetzten Glaswandungen der Pipette ab.

Man läßt nun noch ca. $^1/_2$—1 Stunde lang den ganzen unteren Teil des Apparates in Eis stehen, um ein Reaktionsgemisch zu erhalten, wie es der Temperatur 0^0 entspricht.

Verdünnung und Analyse des gesamten Inhalts der Pipette werden, wie früher angegeben, ausgeführt.

Versuch Nr. 5.

Gemischt: 0,7603 g 100 prozent. H_2O_2.
2,2086 g 100 prozent. H_2SO_4.

Mole H_2O_2 : Mole $H_2SO_4 = 1 : 1{,}01$.

In 100 g Mischung sind:

vor dem Umsatz:

	%	Mole	umgesetzte Menge in Molen
H_2SO_4	74,39	0,7591	—
H_2O_2	25,61	0,7532	—
H_2SO_5	—	—	—
H_2O	—	—	—

nach dem Umsatz:

H_2SO_4	36,48	0,3722	0,3869 = a
H_2O_2	6,59	0,1940	0,5592 = b
H_2SO_5	44,10	0,3868	—
H_2O	12,83	0,7127	—

a : b = 0,3869 : 0,5592 = 1 : 1,4

K = 0,270.

Versuch Nr. 6.

Gemischt: 0,1990 g 100 prozent. H_2O_2
0,5699 g 100 prozent. H_2SO_4.

Mole H_2O_2 : Mole H_2SO_4 = 1 : 0994.

In 100 g Mischung sind:

vor dem Umsatz:

	%	Mole	umgesetzte Menge in Molen
H_2SO_4	74,12	0,7564	—
H_2O_2	25,88	0,7611	—
H_2SO_5	—	—	—
H_2O	—	—	—

nach dem Umsatz:

H_2SO_4	37,58	0,3837	0,3728 = a
H_2O_2	7,67	0,2255	0,5355 = b
H_2SO_5	42,50	0,3728	—
H_2O	12,25	0,6805	—

a : b = 0,3728 : 0,5355 = 1 : 1,43

K = 0,341.

Versuch Nr. 7.

Gemischt: 0,1891 g 100 prozent. H_2O_2
0,5414 g 100 prozent. H_2SO_4.

Mole H_2O_2 : Mole H_2SO_4 = 1 : 0,993.

In 100 g Mischung sind:

vor dem Umsatz:

	%	Mole	umgesetzte Menge in Molen
H_2SO_4	74,09	0,7565	—
H_2O_2	25,91	0,7621	—

	%	Mole	umgesetzte Menge in Molen
H_2SO_5	—	—	—
H_2O	—	—	—
	nach dem Umsatz:		
H_2SO_4	37,18	0,3794	0,3771 − a
H_2O_2	7,07	0,2079	0,5542 = b
H_2SO_5	42,99	0,3771	—
H_2O	12,76	0,7087	—

$$a : b = 0{,}3771 : 0{,}5542 = 1 : 1{,}47$$

$$K = 0{,}300.$$

Die gefundenen Werte für K stimmen befriedigend mit einander überein; als Mittel aus allen Versuchen — auch mit nicht äpuivalenten Mengen — ergibt sich $K = 0{,}315$.

Das Verhältnis a:b, die Anzahl Mole $H_2SO_4 : H_2O_2$, die während der Reaktion verschwinden, weicht von dem theoretischen Verhältnis 1:1 ab; doch hat dies lediglich seinen Grund in Versuchsfehlern, die darin bestehen, daß einmal auch das ursprüngliche Verhältnis $H_2O_2 : H_2SO_4$ vor dem Umsatze ebenfalls nur annähernd 1:1 ist. Ferner werden geringe Mengen Wasser sich trotz aller Vorsicht im Reaktionsgemisch vorfinden, da die Teile des Apparats während der Wägung an feuchter Luft öfter auseinander zu nehmen sind. Die geringsten Mengen Wasser sind aber auf den Wert des Verhältnisses a:b von großem Einfluß.

Aus den Gleichgewichtskonstanten läßt sich nun berechnen, welches Gemisch entsteht, wenn auf 1 Grammmolekül H_2O_2 (34 g) 1 Grammmolekül H_2SO_4 (98 g) einwirkt. Sind dann im Zustand des Gleichgewichts x-Mole H_2O_2 bzw. H_2SO_4 verschwunden, so lautet in diesem Falle der Ausdruck

$$K = \frac{(1-x)^2}{x^2} = 0{,}315.$$

Daraus berechnet sich $x = 0{,}6402$ und das entstehende Gemisch muß folgende Zusammensetzung haben:

H_2SO_4	0,3598	Mole
H_2O_2	0,3598	„
H_2SO_5	0,6402	„
H_2O	0,6402	„ .

Gleichgewicht tritt also dann ein, wenn ca. 2/3 der in Maximo möglichen Menge Monosulfopersäure gebildet ist.

4. Die Bildung der Monosulfopersäure aus Schwefelsäureanhydrid und wasserfreiem Hydroperoxyd.

Bisher ist es noch nicht gelungen, die wasserfreie Monosulfopersäure in reiner Form zu gewinnen. Ihrem Anhydrid, aus dem sie sich durch Addition eines Moleküls Wasser bilden könnte, müßte nach der jetzt festgestellten Formel H_2SO_5 die Zusammensetzung des Traubeschen Sulfurylholoxyds zukommen; doch ist ein solches Peroxyd nicht bekannt. Bei den zu ihrer Darstellung verwandten Methoden — Hydrolyse der Überschwefelsäure — Einwirkung von Hydroperoxyd auf konzentrierte Schwefelsäure sind im Reaktionsgemisch Stoffe vorhanden, deren Entfernung meist nur unter partieller Zersetzung der Caroschen Säure gelingt. Außerdem erleidet eine von diesen Beimischungen befreite Lösung bald einen hydrolytischen Zerfall unter Bildung von Schwefelsäure und Hydroperoxyd.

Versuche, diese Säure in Form eines schwer löslichen Salzes abzuscheiden und schließlich rein zu gewinnen, blieben bisher erfolglos, da die Salze der Monosulfopersäure entweder leicht löslich sind, oder wenn man sie darstellen will, sich leicht zersetzen. Die gebräuchlichen Wege, nach welchen man aus einem Reaktionsgemisch eine Säure isoliert, versagen hier, da auf keine Weise der gelöste Stoff und das Lösungsmittel von einander zu trennen sind.

Es mußte daher nach wesentlich anderen Prinzipien die Bildung der Monosulfopersäure in Angriff genommen werden. Aus dem bis jetzt nicht realisierbaren Schwefeltetroxyd könnte, wie erwähnt, Carosche Säure etwa im Sinne folgender Gleichung entstehen:

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_5;$$

also durch Addition von Wasser an ein Superoxyd, das zugleich ein Säureanhydrid ist.

Nicht nur das Wasser aber ist im Stande, durch Addition an Oxyde und Salze Hydrate von verschiedenem Charakter zu geben, auch die andere Verbindung des Wasserstoffs und des Sauerstoffs, das Hydroperoxyd ist in hohem Maße hierzu be-

fähigt. Mit Basen, Säuren und Salzen[1]) kann das Wasserstoffsuperoxyd sich additionell vereinigen und Verbindungen liefern, in denen an Stelle von Hydrat- bzw. Kristallwasser das Hydroperoxyd vorhanden ist. Bezeichnet man einen solchen einfachsten chemischen Vorgang, wie die Addition von Wasser an irgend einen Stoff allgemein als „Hydratbildung", so scheint es mir berechtigt, nach dem für die Verbindung H_2O_2 auch gebräuchliche Namen Perhydroxyd in einer Anlagerung des Wasserstoffsuperoxyds den Vorgang einer „Perhydratbildung" zu sehen.

Wie nun das Schwefelsäuremonohydrat das erste Hydrat des Schwefeltrioxyds ist, so kann man sich als erstes Perhydrat dieses Oxydes die Monosulfopersäure denken.

$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ Hydrat $SO_3 . H_2O$
$SO_3 + H_2O_2 = H_2SO_5$ Perhydrat $SO_3 . H_2O_2$.

Nach dem Vorgange, wie ihn die letzte Gleichung veranschaulicht, sollte nun versucht werden, die Carosche Säure wasserfrei zu erhalten. Daß hierbei der völlige Ausschluß von Wasser Grundbedingung ist, versteht sich von selbst und es mußten absolut wasserfreies Hydroperoxyd und Schwefelsäureanhydrid miteinander in Reaktion gebracht werden.

Beide Stoffe, das SO_3 und die endotherme Verbindung H_2O_2, sind sehr reaktionsfähig. Daher ließ sich voraussehen, daß bei ihrer additionellen Vereinigung Energie in Form von Wärme frei wird. Ferner müssen Schwefeltrioxyd und Wasserstoffsuperoyyd in äquivalenten Mengen zur Reaktion gebracht werden. Die Schwierigkeit, auf diesem Wege wasserfreie Carosche Säure zu erhalten, liegt also in der genauen Dosierung des Hydroperoxyds und besonders des Schwefelsäureanhydrids, und ferner darin, bei tiefen Temperaturen beide Komponenten so allmählich aufeinander einwirken zu lassen, daß durch frei werdende Wärme keine Zersetzung des Hydroperoxyds oder schon gebildeter Caroscher Säure erfolgt.

Am besten wären diese Bedingungen erfüllt, falls es gelingen würde, Schwefeltrioxyd und Wasserstoffsuperoxyd —

[1]) Willstaedter, Ber. 36, 1828; F. Wiede, Ber. 31, 516; 32, 378; Tanatar, Ber. 32, 1544; Zeitschr. f. anorgan. Chemie 28, 255; W. Staedel, Ztschr. f. angew. Chem. 15, 642.

zum mindesten einen der beiden Stoffe — in Lösung reagieren zu lassen, wobei das Lösungsmittel nach langsamem Ansteigen von tiefen zu höheren Temperaturen in Gasform verschwindet. Hierdurch ließen sich bequem äquivalente Mengen Hydroperoxyd und Schwefelsäureanhydrid zusammenbringen und ihre gegenseitige Einwirkung mäßigen.

Für Schwefelsäuretrioxyd kennt man als bestes Lösungsmittel nur konzentrierte Schwefelsäure, deren Verwendung aber hier ganz ausgeschlossen ist. Oleum vorsichtig unter guter Kühlung mit der auf SO_3 berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd versetzt, gibt ein Gemisch aus Monohydrat und Sulfopersäure, bei welchem schon in schmelzendem Eise starker Ozongeruch warzunehmen ist.

Die Anzahl der Stoffe, in welchen das Hydroperoxyd sich löst, ist nun allerdings weniger beschränkt wie beim Schwefeltrioxyd. Das gebräuchlichste Lösemittel, den Äther zu verwenden, ist weder zweckentsprechend noch anzuraten. Den sich umsetzenden und daraus entstehenden Stoffen gegenüber ist der Äther nicht indifferent genug; es liegt die Gefahr einer Bildung explosibler Nebenprodukte vor. Auch Eisessig, in welchem sich Wasserstoffsuperoxyd glatt und leicht löst, ist nicht zu gebrauchen, da ebenfalls durch Nebenwirkungen Zersetzung eintritt.

Indifferente Mittel sind die Paraffinkohlenwasserstoffe. Von diesen wurde das Pentan zu verwenden gesucht, doch löst es weder Wasserstoffsuperoxyd noch Schwefeltrioxyd auf. Durch letzteres wird es bei der sehr niedrigen Temperatur der flüssigen Luft nicht angegriffen; aber schon in Ätherkohlensäure beginnt unter Gelbfärbung der Mischung eine Einwirkung mit dem Schwefeltrioxyd.

Unter organischen Stoffen sind wohl noch einige aufzufinden, die als Lösungsmittel wenigstens für Wasserstoffsuperoxyd in Betracht kommen, doch tritt bei diesen zu leicht der Fall ein, daß das Lösungsmittel selbst in die Reaktion eingreift.

Verflüssigte anorganische Gase indifferenter Natur, deren Siedepunkt nicht allzu tief liegt, hatten am meisten Aussicht auf Erfolg. Die Bedingungen, die ein solcher Körper erfüllen soll, sind nach dem Gesagten nicht wenige. Es gibt wohl

eine Reihe von Stoffen, die weder von Schwefeltrioxyd noch von Wasserstoffsuperoxyd angegriffen werden, und von welchen sich dasselbe für die Carosche Säure voraussehen läßt, die aber weder Hydroperoxyd noch Schwefelsäureanhydrid aufzulösen vermögen.

Eine Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff, das Stickoxydul schien mir nun geeignet, die an das gesuchte Lösungsmittel gemachten Ansprüche zu erfüllen. Flüssiges Stickoxydul siedet unter gewöhnlichem Druck bei $-87{,}9^0$; sein Schmelzpunkt liegt bei -100^0 nach Faraday, nach Natterer bei -115^0. Es ist ziemlich indifferent und läßt sich mit Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther vermischen. Wie später gezeigt wird, hatte seine Verwendung leider nur als Kältemittel Wert, denn im flüssigen Stickoxydul löst sich weder Schwefeltrioxyd noch Wasserstoffsuperoxyd.

Zur Verflüssigung des Stickoxyduls wurde anfänglich als Kältemittel Aceton- bzw. Ätherkohlensäuregemisch unter Durchblasen kalter Kohlensäure anzuwenden versucht. Die Versuche gestalten sich jedoch sehr umständlich und es wurde daher in der Folge mit einem bequemeren Kältemittel, mit flüssiger Luft operiert.

a) Versuche unter Anwendung von flüssigem Stickoxydul als Kältemittel.

Taucht man vorsichtig ein von Stickoxydul durchströmtes Gefäß in flüssige Luft ein, so beschlagen sich die Wandungen mit einer schneeartigen Masse, die beim Herausnehmen des Gefäßes und Einsetzen in Ätherkohlensäure oder in den Dämpfen der flüssigen Luft zu einer farblosen Flüssigkeit zusammenschmilzt. Der Apparat in Fig. 3 (S. 156) zeigt die Anordnung, mit welcher zunächst gasförmiges Stickoxydul verflüssigt wurde. Durch die Haube des daran angeschliffenen Zylinders *R* sind zwei Glasröhren eingelassen, von welchen die zum Einströmen des Stickoxyduls bestimmte (*c*) etwas tiefer als die zweite in den Reaktionszylinder hineinreicht. Soll Stickoxydul eingelassen werden, so bringt man den Hahn *r* in eine solche Stellung, daß das Gas durch die Röhren *a* und *b*, und durch *c* seinen Weg nimmt, den Zylinder *R* durchstreicht und aus dem seitlichen Ansatz *e* der Haube den Apparat verläßt. Das ein-

geschliffene Kugelrohr *f* ist mit Phosphorpentoxyd lose angefüllt, um eventuell beim Abkühlen zurückgesaugte Luft zu trocknen. In der Kugel befindet sich etwas Glaswolle zum Aufsaugen von mitgerissenem, zerstäubtem Phosphorpentoxyd. Das U-Rohr (*g*) kann mittelst der Schliffe *i* und *h* zwischen den Hahn und das Reaktionsgefäß eingeschaltet werden. Es ist mit Schwefeltrioxyd beschickt, welches sich dem Gas beim Durchströmen beimischt. Setzt man nun den unteren Teil des Zylinders wenig in flüssige Luft ein, so beschlägt sich der Boden mit Kristallen von Schwefeltrioxyd und etwas festem Stickoxydul. Ein Auflösen von Schwefeltrioxyd konnte nun selbst dann nicht wahrgenommen werden, nachdem mehr als die zehnfache Menge Stickoxydul über den Kristallen verflüssigt war. Die Verwendung von Stickoxydul kann also nur als Kältemittel in Frage kommen.

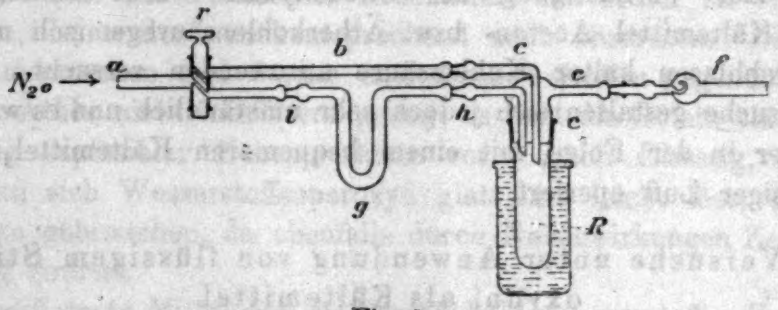


Fig. 3.

Zur Ausführung der folgenden Versuche gab man nun zunächst auf den Boden des Reagenszylinders etwa 100 proz. Hydroperoxyd, das vorher trotz übereinstimmender Analyse noch mehrmals auskristallisiert war. Diese Vorsicht kam bei allen Versuchen zur Anwendung. In kleinen Anteilen wird nun abwechselnd SO_3 und Stickoxydul, von letzterem schließlich eine größere Menge eingeführt. Nach dem Schmelzen und Verdampfen des Stickoxyduls sind die am Boden des Zylinders befindlichen Kristalle von Hydroperoxyd mit einer Decke von Schwefeltrioxyd überzogen, die noch etwas an die Wandungen des Gefäßes hinaufreicht.

Reaktion trat nicht ein, solange der Zylinder sich in den Dämpfen der flüssigen Luft befand. Dasselbe war der Fall bei der Temperatur der Ätherkohlensäure und der noch höher-

liegenden von Eiskochsalzmischung. Es wurde daher der Reaktionszylinder in kalten Alkohol eingesetzt und nun beobachtet, wie mit dem allmählichen Ansteigen der Temperatur eine Veränderung der beiden zusammengebrachten Stoffe SO_3 und H_2O_2 vor sich ging. Scharf tritt die Reaktion nicht ein, an einzelnen Stellen fing das Schwefeltrioxyd an, schon langsam zu verschwinden, während es an der direkt benachbarten, ebenfalls mit Hydroperoxyd im Kontakt befindlichen Stelle erst viel später reagierte. Etwa oberhalb -10^0 bis zum Schmelzpunkt des Wasserstoffsuperoxyds erfolgt deutlich die Einwirkung. Geht man über die Temperatur des Schmelzpunktes des Hydroperoxyds hinaus, so zeigt sich unter der Lupe, daß beim Verschwinden der Schwefeltrioxydkristalle an den Rändern derselben kleine Gasbläschen auftreten und es ist daher ratsam, die Temperatur zu erniedrigen.

Das aus der Umsetzung entstehende Produkt ist eine Flüssigkeit, die in Ätherkohlensäure zähflüssig wird und erst in flüssiger Luft zu einer durchscheinenden Masse erstarrt. Ob noch Wasserstoffsuperoxyd unangegriffen vorhanden ist, zeigt sich dadurch an, daß beim langsamen Auftauen in der Nähe der Temperatur -5^0 plötzlich die ganze Masse von Kristallen durchsetzt wird. In diesem Falle ist von neuem Schwefeltrioxyd einzuführen, das auf die angegebene Weise wieder zur Umsetzung gebracht wird. Je weniger noch vom Hydroperoxyd vorhanden ist, desto träger verschwindet das Schwefeltrioxyd.

Um die Zusammensetzung der Flüssigkeit zu ermitteln, wird sie rasch in eine Pipette aufgenommen, in Wägegläschen auf Eiswasser gegeben, nach dem Schmelzen des Eises gewogen, aufgefüllt und wie früher H_2O_2, H_2SO_5 und eventuell auch H_2SO_4 bestimmt.

Versuche.

Das Resultat einiger orientierender Vorversuche wird nachstehend angeführt. Zur Wägung kamen:

Versuch Nr. 8.

0,1600 g Flüssigkeit mit 54,2 % an Monosulfopersäure.

Versuch Nr. 9.

0,2314 g Flüssigkeit mit 63 % an Monosulfopersäure.

Versuch Nr. 10.
0,2123 g Flüssigkeit mit 71 % an Monosulfopersäure.

Versuch Nr. 11.
0,2143 g Flüssigkeit mit 79 % an Monosulfopersäure.

b) Versuche ohne Verwendung von flüssigem Stickoxydul.

Bisher hat es sich ergeben, bei welchen Temperaturen die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Schwefeltrioxyd vor sich geht, und wie noch unangegriffenes Hydroperoxyd zu erkennen ist. Mit dem in Fig. 3 skizzierten Apparat läßt sich nun wohl im letzteren Falle von neuem Schwefeltrioxyd zufügen; hat man aber umgekehrt von letzterem zu viel eingeführt, so dauert es sehr lange, bis das Schwefeltrioxyd in der Flüssigkeit sich auflöst und es muß bei einem weiteren Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd der Zylinder durch Abnehmen der Haube geöffnet werden. Um dies zu vermeiden, wurde die Konstruktion des Reaktionsgefäßes etwas abgeändert und durch die Haube eine kleine eng zulaufende Pipette eingeführt, aus welcher 100prozent. Wasserstoffsuperoxyd in beliebigen Anteilen hinzugefügt werden kann (s. Fig. 4).

Im übrigen ist die Anordnung ähnlich wie in Fig. 3, nur ist das Reaktionsgefäß so abgeändert, daß es von den übrigen Teilen des Apparates rasch und leicht abzunehmen und durch aufgesetzte Kappen auf die Schliffe *a* und *c* luftdicht verschließbar ist; auch die Pipette kann herausgenommen werden, wobei dann die Öffnung *b* der Haube durch einen Glasstöpsel verschlossen wird. Mit dieser Anordnung gelang es mir nun, in sehr kleinen Anteilen Schwefeltrioxyd und Wasserstoffsuperoxyd zusammen zubringen und je nach den oben bemerkten Kennzeichen für einen Überschuß eines der beiden Stoffe abwechselnd Hydroperoxyd oder Schwefelsäureanhydrid dem Reaktionsgemisch zuzufügen. Jedesmal, nachdem die Kristalle von Schwefeltrioxyd verschwunden waren, wurde das Verhalten der Flüssigkeit beim Eintauchen in flüssige Luft untersucht. Erschienen beim Auftauen der gefrorenen Masse noch Kristalle von Hydroperoxyd, so war noch eine Zugabe von SO_3 nötig, anderfalls mußte durch die Pipette ein geringer Anteil Wasserstoffsuperoxyd eingeführt werden. Es ist nicht zu vermeiden,

daß beim Einführen von Schwefeltrioxyd sich auch an die Wandungen des Zylinders etwas über dem Boden Kristalle ansetzen. Um diese mit der bereits entstandenen Flüssigkeit zu vereinigen, nimmt man das Reaktionsgefäß ab und setzt rasch die eingeschliffenen Kappen auf. Mit der stark abgekühlten noch dickflüssigen Masse werden nun durch entsprechendes Neigen die Wandungen des Gefäßes abgespült, bis keine Schwefeltrioxydkristalle mehr wahrzunehmen sind.

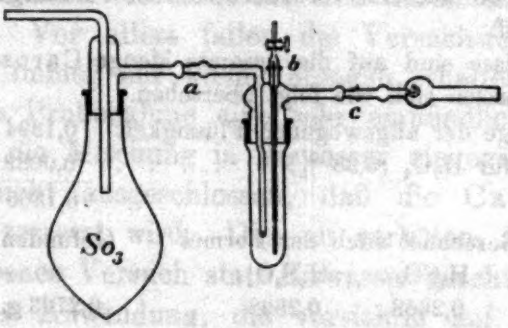


Fig. 4.

Die drei nachstehenden Versuche sind auf die angegebene Weise angeführt und dabei sehr hochkonzentrierte Lösungen erhalten worden.

Zur Wägung wurden gebracht:

Versuch Nr. 12.

0,2005 g mit einem Gehalt von 80,9 % Monosulfopersäure.

Versuch Nr. 13.

0,1994 g mit einem Gehalt von 88,1 % Monosulfopersäure.

Versuch Nr. 14.

0,1394 g mit einem Gehalt von 92,3 % Monosulfopersäure.

Der Rest bis 100 % besteht aus wechselnden Mengen SO_3 (Schwefelsäure) und Wasserstoffsuperoxyd. Die ursprünglich angewandten Ausgangsstoffe sind dem Gewichte nach nicht bekannt, und es interessiert daher von den erhaltenen Lösungen lediglich der Gehalt an Caroscher Säure.

Ein besonders hochkonzentriertes Produkt, das nur noch mit einer geringen Menge Hydroperoxyd verunreinigt war, ergab sich bei dem letzten Versuche Nr. 14, und die erhaltenen Zahlen seien hier genauer angeführt. Als wichtiges Ergebnis kann daraus ein Beweis für die Zusammensetzung der entstandenen Verbindung entnommen werden. 0,1394 g Substanz waren auf 500 ccm aufgefüllt und für 100 ccm 1,37 ccm einer Permanganatlösung verbraucht, von welcher 1 ccm 0,00130 g Wasserstoffsuperoxyd bzw. 0,00435 g Monosulfopersäure entsprach. Nach Zusatz

von 20 ccm Ferrosulfatlösung, welche 33,4 ccm Permanganat erforderten, wurde mit 27,48 ccm dieser Lösung zurücktitriert. Demnach besteht die Mischung aus 6,39 % Wasserstoffperoxyd und 92,3 % Monosulfopersäure. Die Differenz bis zu 100 % beträgt 1,31 % und ist wohl hier auf Versuchsfehler zurückzuführen. Die der Caroschen Säure entsprechende Menge Schwefelsäure ist ferner gewichtsanalytisch in 200 ccm der Lösung als Baryumsulfat bestimmt worden. Wird nun von dem Gesamtgewicht der Probe das Wasserstoffsuperoxyd abgezogen, so ergibt sich die Menge vorhandener Caroscher Säure, und je nach Annahme einer der beiden Formeln berechnet sich ein verschiedener Wert für Baryumsulfat. Das gleiche gilt für die aus den verbrauchten ccm Permanganat berechnete Menge Sauerstoff.

Die Ergebnisse sind auf die gesamte Menge Caroscher Säure umgerechnet und lassen sich wie folgt übersehen.

Menge der abgewogenen Flüssigkeit	0,1394 g
Ab für H_2O_2 (6,38 %)	0,0089 g
	0,1305 g.

	Berechnet nach der Formel H_2SO_5:	Berechnet nach der Formel $H_2S_2O_8$:	Gefunden:
$BaSO_4$	0,2668	0,2898	0,2703 g.

	Berechnet nach der Formel H_2SO_5:	Berechnet nach der Formel $H_2S_2O_8$:	Gefunden:
Sauerstoffmenge	0,01832	0,0200	0,01806 g.

Die Unterschiede zwischen den beiden berechneten Werten sind an sich nicht groß, doch sprechen diese Zahlen, mit den gefundenen verglichen, zugunsten der Formel H_2SO_5.

Bei Versuch Nr. 14 war das Reaktionsgemisch durch sehr allmähliches wiederholtes Zusammengeben möglichst kleiner Mengen der Agentien entstanden, die Masse wie üblich in flüssiger Luft hartgefroren und mit Alkohol zum Auftauen gebracht; als nun letztere Operation ein zweites Mal wiederholt wurde, erschien plötzlich das ganze Gefäß von Kristallen erfüllt, die weder den Habitus des Hydroperoxyds zeigten, noch dem Schwefeltrioxyd oder der Pyroschwefelsäure ähnlich sahen.

Die Temperatur, bei welcher die wahrscheinlich hexagonalen oder rhombischen Kristalle zu schmelzen anfingen, liegt weit unter 0°. Ein bestimmter Schmelzpunkt ließ sich nicht ermitteln, da schon bei ungefähr −25° die Kanten und Ecken der Kristalle nicht mehr deutlich sichtbar waren und bei −10° eine vollständige Auflösung noch nicht eintrat.

Merkwürdigerweise blieb unter ganz denselben Umständen

ein zweites und drittes Mal die Kristallbildung völlig aus, doch gelang es bei der Wiederholung, noch schönere und größere Kristalle als das erste Mal zu erzielen. Der niedrige Schmelzpunkt und das Aussehen, sowie die späterhin ausgeführte Analyse, die einen Gehalt von ca. 92% Monosulfonpersäure und 6% Wasserstoffsuperoxyd ergab, bestätigten nun die Vermutung, daß hier Carosche Säure kristallisiert erhalten war.

Bei sämtlichen Versuchen ist anzunehmen, daß die Lösungen viel höher konzentriert sind, als sich durch die Analyse ermitteln läßt. Vor allem fallen die Versuchsfehler sehr ins Gewicht, da immer nur kleine Mengen erhalten wurden und ferner ist die Probenahme eine sehr empfindliche Operation. Meist wurde die Mischung in Eiswasser eingegeben; doch ist es hierbei nicht ausgeschlossen, daß die Carosche Säure hydrolytisch zersetzt wird. Dies zu verhüten, kam bei dem letztbeschriebenen Versuch statt Eiswasser geschmolzene Phosphorsäure zur Anwendung, die vorsichtig auf einige Grade unter 0° abgekühlt war.

c) Versuche im Kugelröhrchen.

Eine genaue Dosierung äquivalenter Mengen Schwefelsäureanhydrid und Wasserstoffsuperoxyd hätte nach den bisher eingehaltenen Methoden nur zufällig erreicht werden können. Entweder ist Hydroperoxyd oder Schwefeltrioxyd im geringen Überschuß vorhanden. Ich versuchte nun, auf genau abgewogene Mengen SO_3 die berechnete Menge absolut wasserfreien Hydroperoxyds einwirken zu lassen, da es experimentell viel schwieriger ist, äquivalente Mengen Schwefeltrioxyd zu vorher eingewogenem Wasserstoffsuperoxyd zu bringen. Kugelröhrchen, wie sie zur Oleumbestimmung Verwendung finden, schienen sehr gut hierzu geeignet.

Aus Fig. 5 ist zunächst ersichtlich, in welcher Weise die ursprüngliche Form des Röhrchens *k*, in dessen Kugel Schwefeltrioxyd eingeführt werden soll, vor dem Gebläse verändert wird. Das zwischen Kapillaren befindliche Rohrstückchen *t* soll zur Einführung der berechneten Menge Hydroperoxyd dienen. Mittelst der Schliffstelle *a* wird das vorher gewogene Kugelröhrchen an das Schwefelsäureanhydridgefäß (s. Fig. 4 u. 5) angepaßt. Man läßt nun mit SO_3-Dampf beladene Luft hin-

durchströmen und sublimiert durch Einsetzen der unteren Kugelhälfte in feste Kohlensäure eine beliebige Menge SO_3, die sich an der gekühlten Kugelwand ansetzt. Das Ende der rechtwinklig abgebogenen Kapillare taucht während der Füllung in konzentrierte Schwefelsäure ein.

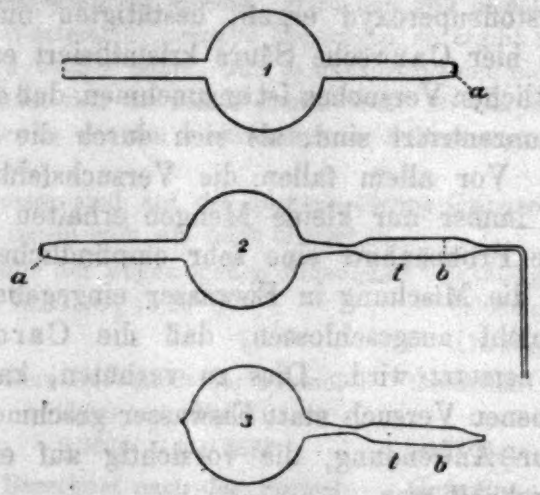


Fig. 5.

Ist auf diese Weise der Apparat mit SO_3 beschickt, so schmilzt man zuerst dicht vor der Kugel das Glasrohr mit einer Stichflamme ab, ohne dabei die Teile des Apparates auseinander zu nehmen, noch die zur Kühlung dienende Kohlensäure zu entfernen. Sodann wird dicht vor dem Knie die Kapillare abgeschmolzen. Sämtliche abgenommenen Glasstücke werden sorgfältig gereinigt und samt dem Röhrchen, das nun die Form 3 in Fig. 5 besitzt, gewogen, und das Glasstück *t* an an Stelle *b* scharf eingeritzt.

Man wiegt nun das Kugelröhrchen nochmals und taucht es so weit in feste Kohlensäure ein, daß von dem Rohrstück *t* nur das oberhalb der geritzten Stelle befindliche Stück noch etwas herausragt. Inzwischen wird die berechnete Menge H_2O_2 in einer Kapillarpipette abgewogen. Das in der Kohlensäure befindliche Kugelröhrchen bringt man nun in etwas geneigte Stellung und dreht es so, daß die mit SO_3 beschlagene Wand nach oben steht. Alsdann sprengt man mit Hilfe eines heißen Glasstabes die Röhre an der geritzten Stelle ab und führt sofort die mit Wasserstoffsuperoxyd gefüllte, sehr fein ausgezogene Kapillarpipette in den Kugelraum ein. Das Entleeren

der Pipette geschieht durch vorsichtiges Einblasen. Nach dem Herausnehmen der Pipette wird sofort zwischen dem Rohrstück *t* und der Kugel abgeschmolzen. Die Kugel und die abgenommenen Glasstücke werden abermals gewogen; die Gewichtszunahme ergibt die Menge des eingeführten Hydroperoxyds. Auf diese Weise war es nun gelungen, nahezu äquivalente Mengen beider Agentien in ein und dasselbe Reaktionsgefäß zu bringen, ohne daß eine Berührung zwischen beiden stattfinden konnte. Die Mischung beider Stoffe erfolgt nun dadurch, daß man das flüssige Wasserstoffsuperoxyd langsam durch geeignetes Drehen der Kugel zum Schwefeltrioxyd fließen läßt, wobei selbstverständlich für gute äußere Kühlung zu sorgen ist. Zu diesem Zweck brachte ich die Kugel in eine Kupferspirale, durch die ein bequemes Drehen derselben in gekühltem Alkohol ermöglicht war. Nur in einigen Fällen gelang es dabei, sämtliches SO_3 mit dem Hydroperoxyd in Reaktion zu bringen. Nicht selten setzte sich die Reaktionsflüssigkeit in die beiden beim Abschmelzen entstandenen Spitzen fest und konnte weder durch Schütteln oder Ausschleudern, noch durch sonstige Eingriffe daraus entfernt werden. Um durch Analyse den Gehalt an Caroscher Säure festzustellen, wurde die sorgfältig gereinigte Kugel unter Eiswasser zertrümmert; auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und aliquote Teile titriert. Die nach dieser Methode erhaltenen besten Resultate ergaben einen Höchstgehalt von 80 bzw. 85% Caroscher Säure.

d) Einige Eigenschaften der hochprozentischen Monosulfonpersäure.

Ohne Anwendung eines passenden Lösungsmittels für SO_3 bzw. H_2O_2 wird es wohl kaum gelingen, durch irgend welche Versuchsanordnung Monosulfonpersäure absolut frei von anderen Beimischungen darzustellen. Unter Fluor- und Fluoroxy-Verbindungen, wie dem neuerdings von Moissan[1]) aufgefundenen Sulfurylfluorid, SO_2F_2, scheint es mir nicht ausgeschlossen, ein solches Lösungsmittel zu finden, das diese Bedingungen mehr oder weniger erfüllt.

---

[1]) Moissan u. Lebeau, Bull. Soc. chim. 1902, S. 246.

An den nach den beschriebenen Methoden erhaltenen hochkonzentrierten Lösungen — im Höchstfalle 92% — ließen sich außer der Kristallisationsfähigkeit einige markante Eigenschaften der Caroschen Säure demonstrieren: Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Monosulfonpersäure eine ziemlich leichtbewegliche Flüssigkeit, die begierig Wasser aus der Luft anzieht und nicht lange haltbar ist. Schon oberhalb 0° tritt starker Ozongeruch auf und bei Körperwärme erfolgt rascher Zerfall unter Gasentwicklung.

Sehr bemerkenswert war auch der katalytische Zerfall der Monosulfonpersäure, sowie ihre oxydierenden Eigenschaften. Blankes und fein verteiltes Platin, gepulverter Braunstein, fein verteiltes Silber verursachen explosionsartige Zersetzung. Bleistaub, Zinkstaub, Magnesiumpulver und Holzkohle sind ohne lebhafte Einwirkung. Merkwürdig ist das Verhalten zu Eisenstaub, durch welchen Carosche Säure ebenso wenig zersetzt wird, wie dies beim Wasserstoffsuperoxyd der Fall ist. Fügt man nun eine Spur von Braunstein hinzu, so beginnt eine lebhafte Reaktion und ein Teil des Eisens wird zu Ferrisulfat oxydiert.

Wolle und Cellulose werden fast momentan unter zischendem Geräusch verkohlt. Bringt man einen Tropfen der Flüssigkeit auf Baumwolle, so findet zunächst keine Einwirkung statt. Nach einigen Sekunden tritt plötzlich unter Entwickelung eines fahlgelben Lichtes Feuererscheinung auf und die Baumwolle entflammt.

Die Eigenschaften der Caroschen Säure in weiterem Umfange festzustellen, war durch die geringe zu Gebote stehende Menge beschränkt.

Weitere Versuche hierüber sind bereits im Gange.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Geh. Hofr. Prof. Dr. W. Staedel für die Anregung zu obigem Thema und für die stets bereiten Ratschläge bei der Ausführung meinen besten Dank auszusprechen.

Zur Heiz- und Leuchtwertbestimmung des Leuchtgases;

von

Nic. Teclu.

Da sowohl für den Heizwert des Leuchtgases, als auch für die Spannkraft eines explodierenden Gasgemenges von Leuchtgas und Luft im wesentlichen die Verbrennungstemperatur der stattfindenden Verbrennung maßgebend ist, so kann aus dem Werte der Spannkraft einer solchen explosiven Leuchtgasmischung mit Luft auf den Heizwert des Leuchtgases geschlossen werden. Zu Bestimmungen dieser Art eignet sich die automatisch sich vollziehende explosive Verbrennung des Luft-Leuchtgasgemenges in dem von mir angegebenen Explosionsapparate[1]), bei entsprechend veränderter Einrichtung, wie sie in nebenstehender Zeichnung ersichtlich ist.[2])

A ist ein Litergefäß aus Glas in Kugelform mit drei Öffnungen. Die obere hat einen Querschnitt von 2 cm und trägt luftdicht eingepaßt die 35 cm lange und 1,2 cm weite Glasröhre *B*. Die untere Öffnung hat dieselbe Weite; in diese mündet freistehend die Glasröhre *C*, welche 1 cm weit und 12 cm lang ist und in Verbindung steht mit der rechtwinklig angeschmolzenen Glasröhre *M*, die den Glashahn *K* trägt. Die seitliche Öffnung, ursprünglich von der Weite der anderen, verengt sich an der Mündung der Röhre *D* bis auf etwa 8 mm im Querschnitt und wird lose von einem Aluminiumschälchen *E* umgeben, das an dem leicht beweglichen, aus einer Messingröhre hergestellten Pendel *F* von 35 cm Länge befestigt ist. Oberhalb des Schälchens trägt die Pendelstange einen Aluminiumring *G*, in dessen Mitte ein Zeiger angebracht ist und hinter welchem im Kreisbogen von rechts nach links ansteigend sich die Skale befindet[3]); an dem Ring ist überdies eine Hemmvorrichtung angebracht, die, wenn sie nicht ausgeschaltet ist, nur die Bewegung des Pendels von rechts nach links, nicht aber die entgegengesetzte gestattet.

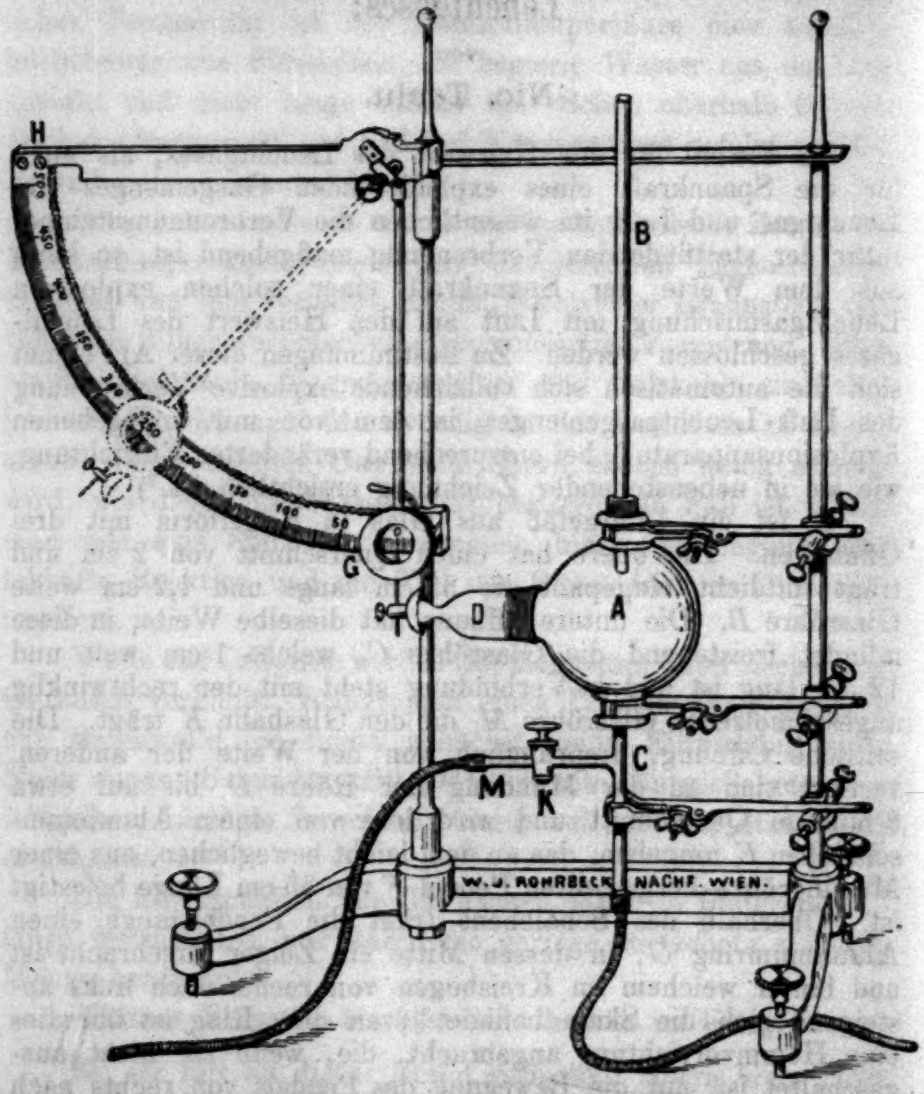
Man handhabt den Apparat in folgender Weise: es wird ein Sekundenschlagwerk in Tätigkeit gesetzt und bei geschlossenem Hahne *K*, indem man die Sekunde zu zählen beginnt, der Gashahn der Leitung geöffnet und das Leucht-

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 228 (1907).

[2]) Der Apparat wird von W. J. Rohrbecks Nachfolger in Wien angefertigt.

[3]) Die Skale des Bogens ist in 500 mm eingeteilt; der Bogen selbst ist der vierte Teil eines Kreises.

gas[1]) durch die Röhre *C* in die Glaskugel eingeleitet, wo es die Luft verdrängt und nachher, meist durch die Röhre *B*, aber auch in weit geringeren Mengen durch die seitliche Öffnung und auch durch die untere ins Freie gelangt. Das aus der Röhre *B*



entweichende Gas wird inzwischen entzündet und brennen gelassen. Man schließt dann den Gashahn, wenn zwischen dem Öffnen und Schließen desselben 30 Sekunden verstrichen sind. Die Flamme wird hierdurch sofort kleiner. Es beginnt das Ansaugen von Luft, sowohl durch die seitliche, als auch namentlich durch die untere Öffnung der Kugel. Dadurch verliert die Flamme allmählich ihre gelbliche Färbung, sie nimmt eine bläuliche Farbe an, spaltet sich endlich, worauf

[1]) Das zu diesen Untersuchungen verwendete Leuchtgas stammt aus den städtischen Gaswerken.

die Flammentrennung eintritt, und während die eine Flamme auf der Mündung der Röhre *B* verbleibt, gleitet die andere mit wachsender Geschwindigkeit in der Röhre nach abwärts zur Kugel, wo sie die Explosion bewirkt. Die Gase aus dem Gefäße werden hierbei durch alle drei Ausgänge der Kugel plötzlich ausgestoßen und jener Teil von diesen, welcher durch die seitliche Öffnung der Röhre *D* entweicht, setzt das Pendel in Bewegung und bewirkt, der Spannkraft der entweichenden Gase entsprechend, einen Pendelausschlag. Obgleich dieser nur einen aliquoten Teil der Explosionswirkung ausmacht, so steht er doch, da der Apparat bei den Untersuchungen unverändert bleibt, in einem bestimmten unabänderlichen Verhältnisse zu der Gesamtwirkung der Explosion. Auch regelt[1]) sich letztere automatisch auf die stets gleiche Explosionsgrenze des Leuchtgases, weßhalb der Pendelausschlag der Explosion den Heizwert des Leuchtgases zum Ausdrucke bringt.[2]) Solche Bestimmungen sind über zweihundert ausgeführt worden, unter diesen einige bei besonders empfindlich eingestelltem Pendelausschlage. Letztere sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nr.	Datum	Tageszeit	Barometerstand in mm	Feuchtigkeit in % (Polymeter)	Temperatur	Pendelausschlag in mm
1	4/11	11 Uhr	756,5	58,0	20,0	268,0
2	5/11	3 „	748,5	51,0	21,0	249,5
3	6/11	10 „	748,5	52,0	18,5	254,5
4	7/11	10 Uhr 45 Min.	751,0	50,0	19,0	252,0
5	9/11	10 Uhr	756,5	58,0	20,0	268,0
6	10/11	11 Uhr 30 Min.	751,0	45,0	22,0	254,0
7	11/11	2 Uhr	756,0	51,0	20,0	267,5
8	12/11	11 Uhr 30 Min.	758,0	54,0	16,5	271,5
9	13/11	4 Uhr	751,0	51,0	21,0	250,0
10	14/11	3 Uhr	758,0	56,0	20,0	248,5

[1]) Die Regelung der Explosion ist unter anderen Bedingungen auch von der Röhre *B* abhängig. Ist letztere zu kurz, so ist die Mischung in der Kugel und in der Röhre reicher an Leuchtgas, weil die in der Röhre sich senkende Flamme nur einen kurzen Weg zu machen hat, um die Explosion zu bewirken und während dieser kurzen Zeit nur wenig Luft angesaugt werden kann. Das Gegenteil tritt ein, wenn die Röhre länger ist. Abgesehen davon, daß bei einer übermäßig langen Röhre die Explosion überhaupt nicht stattfindet, weil die in die Röhre gleitende Flamme auf dem langen Wege sich zu sehr abkühlt und erlischt, so ist bei einer entsprechend langen Röhre die Mischung in der Kugel und in der Röhre reicher an Luft; die Flamme, welche zur Explosion führt, hat einen längeren Weg zu durchlaufen, benötigt hierzu mehr Zeit, und das ausströmende Gasgemenge kann demnach mehr Luft ansaugen. Die Länge der Röhre bei dem hier in Verwendung stehenden Apparat ist durch einschlägige Versuche ausgemittelt worden und ermöglicht, hinlänglich wirksame Explosionen zu bewirken.

[2]) Man kann die Querschnitte der Öffnungen so wählen, daß der Apparat bei der Explosion keinen Schaden erleidet und der Pendelaus-

Als Maßeinheit zum Vergleiche der angeführten Werte des Pendelausschlages wurde die Explosionswirkung benutzt, welche ein Gemenge von gleichen Volumen Wasserstoff und Sumpfgas verursacht, wenn dieses mit demselben Apparate und unter gleichen Bedingungen zur explosiven Verbrennung gebracht wird. Die hierdurch erhaltenen Zahlen des Pendelausschlages, welche in diesem Falle erhalten wurden, waren folgende:

Nr.	Barometerstand in mm	Feuchtigkeit in % (Polymeter)	Temperatur	Pendelausschlag in mm
1	760,0	56,0	18,5	245,0
2	756,5	56,0	19,0	247,0
3	756,5	58,0	19,5	250,5
4	756,5	58,0	19,5	249,5
5	756,5	56,0	20,0	246,0

Nachdem sich bei den Bestimmungen der Leuchtgasmischung mit Luft, als auch der Mischung des Wasserstoffs mit Sumpfgas, unter den gewöhnlichen Umständen die Berücksichtigung des Barometerstandes, der jeweiligen Temperatur und des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft aus besonders zu diesem Zwecke ausgeführten Untersuchungen nicht als unbedingt erforderlich herausgestellt hat, indem bei zehn solchen Proben nur eine Höchstdifferenz von etwas über 1% nachgewiesen werden konnte, so ist die oben angeführte Maßeinheit unmittelbar als Maßstab für die Leuchtgasprobe zugrunde gelegt worden. Das arithmetische Mittel aus den fünf Proben des Gemenges von Wasserstoff und Sumpfgas entspricht dem Werte 247,6 und beim Vergleich des letzteren mit jenem der Leuchtgasbestimmungen erscheinen diese größer. In Prozenten ausgedrückt sind sie in folgender Tabelle angeführt:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Wert	8,24	0,77	2,79	1,78	8,24	2,58	8,04	9,65	0,97	0,36

Man sieht aus diesen, daß die einzelnen Leuchtgasproben in ihrem Heizwerte jene des Gemenges von Wasserstoff und Sumpfgas um 0,36—9,65% übertreffen.

Diese Methode läßt weiteres auch auf den Leuchtwert des Leuchtgases schließen. Bei Glühkörpern, deren Lichtintensität von der Verbrennungstemperatur des Leuchtgases abhängig ist, steht der Heizwert des Leuchtgases im geraden Verhältnisse zu seinem Leuchtwert; allein auch wenn das Leuchtgas als solches verbrennt und die Glut des ausgeschiedenen Kohlenstoffs für den Leuchtwert maßgebend wird, kann

schlag groß genug wird, um empfindliche Bestimmungen zu ermöglichen. Letzterer beträgt im vorliegenden Falle etwa 250 mm.

nach dieser Methode der Leuchtwert des Leuchtgases ermittelt werden. Man beobachtet nämlich, daß, wenn das Zuströmen des Leuchtgases in die Glaskugel abgesperrt wird, während das aus dem Apparate ausströmende Leuchtgas verbrennt, die Flamme eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, um abzubrennen und die Zündung in der Explosionskugel zu bewirken. Karburiert man das Leuchtgas, so wird das Abbrennen verlangsamt, mischt man etwas Wasserstoff dem Leuchtgase zu, so erfolgt das Gegenteil, die Brenndauer wird kürzer; die Zeitdauer, während welcher eine Flamme in dem angeführten Explosionsapparate abbrennt, hängt im wesentlichen von der Differenz zwischen den spez. Gewichten des in die Glaskugel einströmenden Gases und der Luft ab. Je leichter das Gas ist, desto schneller strömt es durch den Apparat empor und umsomehr saugt es Luft mit; die vermehrte Menge von Sauerstoff beschleunigt das Abbrennen der Flamme. Ein schwereres Gas strömt langsamer, saugt demnach weniger Luft an und seine Brenndauer wird entsprechend mehr Zeit in Anspruch nehmen. Man hat demnach, um den Leuchtwert des Gases zu ermitteln, nur die Anzahl der Sekunden, welche das Abbrennen der Flamme erfordert, von dem Zeitpunkte an, da der Hahn der Gasleitung geschlossen wird, bis zu dem Augenblicke der eintretenden Explosion, am besten mit Hilfe eines Chronometers zu messen.[1])

Den jeweiligen Barometerstand, die Feuchtigkeit der Luft, sowie die herrschende Temperatur kommen bei diesen Bestimmungen nicht merklich zum Ausdrucke.

Für die Abbrenndauer des Leuchtgases wurden folgende Zahlen erhalten:

Nr.	Datum	Tageszeit	Abbrenndauer in Sek.
1	23/11	3 Uhr	35,0
2	23/11	4 „	35,0
3	23,11	5 „	35,0
4	25/11	4 Uhr 30 Min.	35,0
5	25,11	5 Uhr	34,5
6	25,11	5 Uhr 30 Min.	34,0
7	25,11	4 Uhr	35,0
8	26/11	9 Uhr 30 Min.	35,0
9	26/11	10 „ 45 „	34,0
10	26,11	12 „ 30 „	34,0

[1]) Diese Bestimmungen der Abbrenndauer der Flamme, als auch die der Ermittelung des Pendelausschlages, werden für gewöhnlich bei jeder Probe gleichzeitig ausgeführt und für jede neue Untersuchung wird der Apparat mittels einer Saugvorrichtung gereinigt, indem letztere mit dem Rohre *M* in Verbindung gebracht und der Hahn *K* geöffnet wird.

Mit Berücksichtigung dessen, daß die Abbrenndauer des Gemenges von gleichen Raumteilen Wasserstoff und Sumpfgas nachstehenden Werten entspricht:

Nr.	Datum	Tageszeit	Abbrenndauer in Sek.
1	3/12	3 Uhr	27,0
2	„	3 Uhr 30 Min.	27,0
3	„	4 Uhr	27,0
4	„	4 Uhr 30 Min.	27,0
5	„	5 Uhr	27,0

ergeben sich, bei Zugrundelegung des arithmetischen Mittels der fünf obigen Proben, die dem Werte 27,0 als Maßeinheit entsprechen, in Prozenten ausgedrückt, folgende Zahlen für die Abbrenndauer der einzelnen Leuchtgasproben:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Wert	29,6	29,6	29,6	29,6	27,8	25,9	29,6	29,6	27,8	27,8

aus welchen ersichtlich ist, daß der Leuchtwert des Leuchtgases um 25,9—29,6% jenen des Gemenges von Wassenstoff und Sumpfgas übertrifft.[1])

Überdies stehen die Werte des Pendelausschlages und der Abbrenndauer in einem bestimmten, nur wenig veränderlichen Verhältnisse zueinander, wie dies aus folgenden Zahlen ersichtlich ist:

Nr.	Datum	Tageszeit	Pendelausschlag in mm	Abbrenndauer in Sek.	Verhältniszahl
1	16/12	3 Uhr	271,5	34,6	1 : 7,8468
2	17/12	4 Uhr	267,0	34,0	1 : 7,8529
3	18/12	6 Uhr	268,0	33,3	1 : 8,0480
4	19/12	2 Uhr	266,0	34,1	1 : 7,8006
5	21/12	5 Uhr	270,0	34,3	1 : 7,8717

[1]) Bekanntlich wird, um den Leuchtwert des Leuchtgases zu bestimmen, das spezifische Gewicht desselben ermittelt, weil man von der Voraussetzung ausgeht, daß je mehr lichtgebende Bestandteile, schwere Kohlenwasserstoffe dasselbe enthält, desto größer im allgemeinen auch sein spezifisches Gewicht sein wird. Diese Annahme trifft aber nicht immer zu, da Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd unter Umständen in größeren Mengen vorhanden sein könnten und diese nicht nur das spezifische Gewicht vergrößern, sondern gleichzeitig auch den Leuchtwert des Leuchtgases verringern, somit zur entgegengesetzten, irrtümlichen Beurteilung des Leuchtgases führen würden. Nachdem in den hier angeführten Bestimmungen die Abbrenndauer der Flammen, von welcher auf den Leuchtwert des Leuchtgases geschlossen wird, ebenfalls im wesentlichen vom spezifischen Gewicht desselben abhängig ist, so würde die angeführte Methode in solchen Fällen gleichfalls zu falschen Schlußfolgerungen führen. Hier bestehen jedoch andere Beziehungen, nach dieser Methode wird der Heizwert gleichzeitig mit dem Leuchtwert ermittelt. Kohlen-

aus welchen Werten man allein schon, unmittelbar die Beschaffenheit des Leuchtgases beurteilen kann.

Die angeführten Untersuchungen geben demnach Aufschluß über den Heizwert und Leuchtwert des Leuchtgases innerhalb jener Grenzen der Genauigkeit, welche chemisch-technische Analysen einzuhalten pflegen; ihre einzelnen Untersuchungsphasen sind sehr scharf gekennzeichnet, wodurch Beobachtungsfehler kaum zu gewärtigen sind, und die Ausführung der einzelnen Bestimmungen nehmen nur wenige Minuten in Anspruch.

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie, im Januar 1909.

Über das Strömen der Gase durch Gefäße;

von

Nic. Teclu.

Strömt ein Gas durch ein Gefäß, indem es angesaugt oder durchgepreßt wird[1]), so bewegt es sich unter allen Umständen nur dann gleichmäßig, den Raum nach allen Seiten gleichzeitig ausfüllend, wenn das Gefäß an allen Stellen gleichweit ist. Bei wechselnden Querschnitten tritt der früher erwähnte Vorgang nur dann ein, wenn die Stromgeschwindigkeit des Gases sehr klein ist. Sobald die Schnelligkeit der Strömung aber gesteigert wird, treten auffallend abweichende Erscheinungen auf: der kleinste Querschnitt des Gefäßes wird maßgebend für die Querschnittsform des sich weiter bewegenden Gaskörpers, um welchen herum, in den erweiterten Teilen des Gefäßes, das Gas an der Strömung sich in weit geringerem Maße beteiligt. Diese Ansicht stützt sich auf einen Versuch, der durch die auf folgender Seite abgebildete Vorrichtung ausgeführt werden kann.[2])

Der Apparat ist im wesentlichen aus Glas angefertigt und besteht zunächst aus einer zweihalsigen Flasche *A*, in welcher sich Brom befindet. In den Hälsen dieses Gefäßes sind luftdicht die rechtwinklig gebogenen Röhren *M* und *N* angebracht; erstere trägt den Hahn *H* und die andere den Hahn *G*. Die Röhre *N* steht weiterhin rechtwinklig aufstoßend mit der Röhre *O*

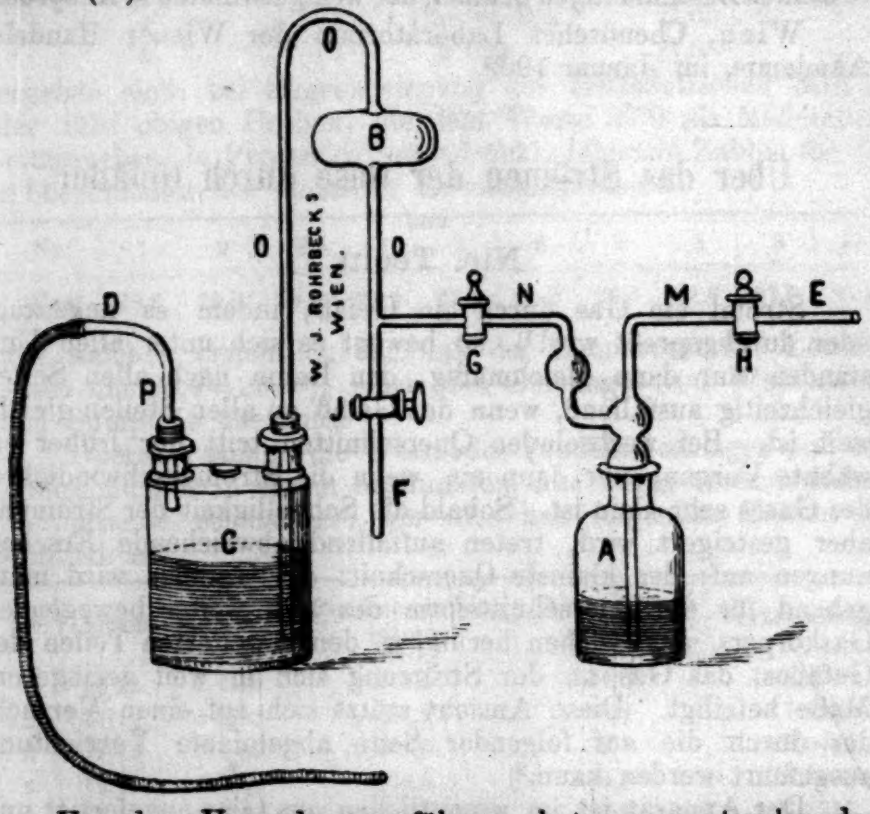
---

monoxyd und Kohlendioxyd, die spezifisch schwerer sind und demnach das Abbrennen verlangsamen und somit auf einen höheren Leuchtwert hinweisen würden, verringern gleichzeitig die Größe des Pendelausschlags, weil der Herzwert des Leuchtgases durch diese Bestandteile kleiner wird; ein Mißverhältnis zwischen dem Heizwert und Leuchtwert des Leuchtgases bei den Bestimmungen würde die Gegenwart dieser Oxyde anzeigen.

[1]) Der Einfacheit halber ist das Strömen des Gases von unten nach oben, in senkrechter Richtung gedacht.

[2]) Der Apparat wird von W. J. Rohrbecks Nachfolger in Wien angefertigt.

in Verbindung, welche in ihrer Fortsetzung nach unten den Hahn *J* trägt, während sie sich nach oben an das Gefäß *B* anschließt.[1]) Letzteres steht nach oben mit dem Rohre *O* in Verbindung, welches sich dann nach unten biegt, um in einem der Hälse der zweihälsigen Flasche *C*, luftdicht angepaßt, auf deren Boden zu münden. In dem Gefäße befindet sich konzentrierte Lauge und durch den anderen Hals der Flasche geht, ebenfalls luftdicht eingepaßt, eine rechtwinklig gebogene Röhre (*P*).



Um den Versuch auszuführen, hat man entweder den Pumpenschlauch mit dem Rohrende *D* in Verbindung zu bringen, falls man Luft durch den Apparat saugen will, oder, wenn Luft in denselben eingeleitet werden soll, diese durch das Rohrende *E* vermittelst eines Schlauches etwa aus einem Gasometer zu entnehmen. In beiden Fällen dringt die Luft, bei offenen Hähnen *H* und *G* und geschlossenem Hahn *J*[2]) in die Flasche *A*, nimmt dort Bromdampf auf und das Gemenge tritt

[1]) Dieses Gefäß kann eine beliebige Form haben; besser als die Kugelform eignet sich zu diesem Versuche jene, welche die Zeichnung veranschaulicht. Es hat die Form einer horizontal gestellten Röhre von 30 mm Weite und 70 mm Länge, in welche oben und unten die Röhre *O* mündet.

[2]) Die Bohrung der Hähne *G* und *J* beträgt 1 mm im Querschnitt, die des Hahnes *H* 2 mm.

dann in das Gefäß *B* ein. Hier kann man nun deutlich beobachten, wie die aufsteigende flüchtige Mischung bei geringerer Stromgeschwindigkeit das Gefäß *B* allmählich und gleichmäßig ausfüllt und dann schließlich in die Lauge gelangt und daß, wenn das Gemenge von Bromdampf und Luft das Gefäß *B* füllt, nach Schließen des Hahnes *G* und Öffnen des Hahnes *J* dieses allmählich durch die langsam bei *F* eintretende Luft von der flüchtigen rotbraunen Mischung entleert wird. Steigert man aber die Stromgeschwindigkeit[1]), so gelingt es ohne Schwierigkeit, längere Zeit hindurch die Erscheinung hervorzurufen, mitten durch das Gefäß *B* ein scharf abgegrenztes rotbraunes Band, von der Breite des Querschnittes der Röhre *O* emporsteigen zu sehen. Füllt sich endlich das Gefäß *B* mit dem Gemenge von Luft und Bromdampf, dann schließt man den Hahn *G* und öffnet den Hahn *J* in entsprechender Weise; man sieht dann, durch das Eindringen der Luft verursacht, längere Zeit hindurch an Stelle des rotbraunen Bandes einen farblosen Streifen von Luft auftreten, so lange, bis alle Bromdämpfe aus dem Gefäße verdrängt sind.

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handelsakademie, im Januar 1909.

Zur Kenntnis des Hydroxylamins.

Bemerkung zu der Abhandlung von E. Ebler und E. Schott[1]);

von

F. Haber.

Die Herren E. Ebler und E. Schott[2]) haben in einer dem Hydroxylamin gewidmeten Untersuchung die Beobachtungen einer Erörterung unterzogen, die ich im Jahre 1896 mitgeteilt habe.[3]) Ich bemerkte damals, daß sich Hydroxylamin mit alkalischer Emulsion oder ammoniakalischer Lösung von Eisenoxydulhydrat glatt unter Bildung von Eisenoxydhydrat reduziert. Im einzelnen gab ich an, daß Hydroxylamin, wenn es in der Kälte mit überschüssiger Kalilauge und Eisensulfat im geschlossenen Rohr sich selbst überlassen bleibt, vollständig verschwindet, daß bei dieser Umsetzung kein Druck entsteht, und daß 90—100% vom Hydroxylamin in Ammoniak übergehen. Weiter teilte ich mit, daß beim Umsatze in der Hitze häufig annähernd quantitative Ammoniakausbeuten, manchmal aber auffallender Weise auch geringe erhalten würden.

[1]) Die Regulierung der Stromgeschwindigkeit führt man am einfachsten in der Weise aus, daß man den Hahn *G*, durch welchen die Bromdämpfe gehen, von vornherein entsprechend einstellt, desgleichen den Hahn *J* für die Luftzuführung.

[2]) Dies. Journ. [2] 78, 289 (1908). [3]) Ber. 29, 2444 (1896).

Die Herren E. Ebler und E. Schott sagen nun, daß sie bei einer Wiederholung meiner Versuche keine quantitative Ausbeuten an Ammoniak erhalten konnten. „Die Reaktion zwischen Alkali, Ferrosalz und Hydroxylaminsalz war stets von einer äußerst stürmischen Gasentwicklung begleitet und ein Geruch von Ammoniak trat erst gegen Ende der Reaktion auf. Die Gasentwicklung ist manchmal so stürmisch, daß der Gefäßinhalt überschäumt. Die Einwirkung von Hydroxylaminsalz auf eine ammoniakalische Lösung von Ferrohydroxyd verläuft ebenfalls unter heftiger Gasentwicklung; das entwickelte Gas besteht etwa zu gleichen Teilen aus Stickstoff und Stickoxydul.

Die quantitative Verfolgung dieses Oxydationsvorganges wird dadurch gestört, daß Ferrihydroxyd katalytisch zersetzend auf Hydroxylaminsalze einwirkt.

Wir haben uns bis jetzt qualitativ davon überzeugt, daß die katalytische Zersetzung in neutraler und namentlich stark in alkalischer Lösung statthat. Die Produkte dieser Zersetzung sind Ammoniak, Stickstoff und Stickoxydul."

Es standen mir zur Aufklärung des Widerspruchs, in dem die Angaben von Ebler und Schott sich mit den meinigen befinden, die Laboratoriumsaufzeichnungen von meinen älteren Versuchen leider nicht mehr zu Gebote. Aber eine Betrachtung der Angaben führte sogleich zu einer Vermutung hinsichtlich der Ursache des Gegensatzes. Wenn Hydroxylamin unter den Versuchsbedingungen der Herren Ebler und Schott sich unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt, so daß gelegentlich der Gefäßinhalt überschäumt, so muß eine ziemlich starke Lösung der Verbindung zur Anwendung gebracht worden sein. Meines Erinnerns nach habe ich seinerzeit mit verdünnter Lösung gearbeitet. In der Tat ergab eine Nachprüfung des Verhaltens von verdünntem Hydroxylamin zu alkalischer Eisenhydroxydulaufschwemmung statt der von den Herren Ebler und Schott beschriebenen Erscheinungen die glatte Reduktion des Hydroxylamins zu Ammoniak.

Als Stammlösung wurde eine solche von salzsaurem Hydroxylamin benutzt, die aus dem kristallisierten Kahlbaumschen Chlorhydrat bereitet und nach Raschig mit Ferriammonsulfat und Permanganat auf ihren Gehalt geprüft wurde. Das Permanganat war mit Natriumoxalat eingestellt. Aus seinem Titer berechnete sich, daß 4 ccm der Stammlösung bei quantitativer Reduktion zu Ammoniak 1,122 ccm 1/1-n-Ammoniak liefern mußten (4 ccm der Lösung verbrauchten 23,2; 23,3; 23,3 ccm Permanganat).[1]) Es wurden in allen

[1]) 0,1472 g $Na_2C_2O_4$ verbrauchten 22,73 ccm Permanganat.
0,1460 g „ „ 22,60 ccm „
0,1181 g „ „ 18,30 ccm „

Fällen 4 ccm der Stammlösung zur Verwendung gebracht. In den Versuchen (s. Tabelle) 1—3 wurde dieses Quantum mit 70 ccm Wasser, in den Versuchen 4—12 mit 50 ccm Wasser, im Versuche 13 mit 40 ccm Wasser und 10 ccm einer Lösung aus gleichen Gewichtsmengen Wasser und Ätzkali in einem Tropftrichter vermengt, aus dem es in das Reaktionsgefäß eingelassen wurde.

Vers.-Nr.	Angewandte Mengen von Wasser ccm	Alkali	$FeSO_4$ (krist.) g	Temperatur	Zeit des Zuflusses Min.	NH_3 gef. ccm $^1/_1$-norm.	NH_3 % der Theorie
		NaOH					
1	250	4 g	3	Siedepunkt	50	1,114	99,3
2	250	4 g	3	„	—	1,071	95,5
3	200	—	—	gew. Temp.	—	1,135	101,2
4	200	2 g	2	52°	40	1,169	104,2
5	200	2,5 g	2	in einer Kältemischung	auf einmal	1,050	93,7
6	200	1,7 g	2,5	„	„	1,123	100,1
7	200	5 g	2,5	„	„	1,119	99,7
8	100	10 ccm KOH 1:1	2	Siedepunkt	15	1,103	98,3
9	200	2 g NaOH	2	„	15	1,031	91,9
10	200	10 ccm KOH 1:1	2	„	15	1,123	100,1
11	200	„	2	„	20	1,126	100,3
12	200	„	2	„	30	1,131	100,8
13	200	5 g NaOH	5	gew. Temp.	20	1,130	100,7

In dem Reaktionsgefäß befand sich die in den Kolumnen 2, 3 und 4 der Tabelle angegebenen Mengen von Wasser, Ätzkali und kristallisiertem Eisenvitriol. Das Reaktionsgefäß bestand in allen Fällen in einem Glaskolben von 800 ccm oder einem Erlenmeyerkolben von 1 Liter Inhalt. Es trug einen dreifach durchbohrten Stopfen, der den Tropftrichter, einen Tropfenfänger mit anschließendem Kühler und ein Einführungsrohr für Wasserstoff aufnahm. In allen Versuchen, mit Ausnahme von 10, 11 und 12, wurde zuerst Wasser und festes Ferrosulfat eingebracht, die Lösung im Wasserstoffstrome luftfrei gekocht, der Kolben rasch geöffnet und das Ätzkali eingeworfen. In den Versuchen 10, 11 und 12 wurde zuerst Wasser und Alkali eingebracht und luftfrei gekocht, und das Eisenvitriol in Form starker Lösung durch den Tropftrichter eingegeben. In der 5. Kolumne ist angegeben, welches die Temperatur im Reaktionsgefäße war, bei der das Einlaufen der Hydroxylaminlösung erfolgte. Die 6. Kolumne enthält die Angabe, innerhalb welcher Zeit das Hydroxylamin einlief. Bei denjenigen Versuchen, bei welchen das Einlaufen in der Siedehitze erfolgte, fand das Abdestillieren des Ammoniaks gleichzeitig mit dem Zutropfen der Hydroxylaminlösung statt.

Bei Versuch 4 wurde unmittelbar nach dem Einfließen zum Sieden getrieben und abdestilliert. Bei Versuch 5 blieb das Reaktionsgemisch 4 Stunden, bei Versuch 6 über Nacht, bei Versuch 7 aber 6 Stunden lang stehen, ehe erhitzt wurde. In den zwei ersten Versuchen waren 5 ccm ca. 1/1-n in den übrigen Versuchen 20 ccm ca. 1/10-n Schwefelsäure vorgelegt. Bei der Benutzung von 1/1-n Titrierflüssigkeit wurde eine 5 ccm-Bürette zum Rücktitrieren gebraucht. In den zwei ersten Versuchen wurde mit annähernd normaler, in den übrigen Versuchen mit annähernd 1/10-n Natronlauge und Methylorange als Indikator in einer Porzellanschale zurücktitriert. Die gefundenen Beträge an Ammoniak stehen in der 7. Kolumne, in der 8. Kolumne ist angegeben, wieviel Prozente die in der 7. Kolumne angeführten Ammoniakbeträge von dem bei quantitativer Umsetzung zu erwartenden Werte von 1,122 ccm 1/1-n Ammoniak ausmachen. Mit Ausnahme von Versuch 5, bei welchem anscheinend die Reaktionszeit nicht ausgereicht hat, und von Versuch 9, dessen Abweichung vermutlich einem zufälligen Versehen zur Last fällt, liegen alle Werte der quantitativen Umsetzung so nahe, als man nach der Genauigkeit des Verfahrens erwarten kann. Man hat zu beachten, daß 1 % Abweichung in der Ammoniakausbeute 0,1 ccm 1/10-n oder 0,01 ccm 1/1-n Titerflüssigkeit entspricht.

Ich habe früher darauf hingewiesen, daß der Übergang des Hydroxylamins in Ammoniak, dessen quantitativer Verlauf durch die voranstehenden Versuche dargetan wird, leichter mit dem Formelbilde

$H_2\rangle N{=}O$ (1), als mit der Konfiguration $H_2{=}N{-}OH$ (2)

in Einklang zu setzen ist, und ich habe deshalb die Anschauung vertreten, daß dem Hydroxylamin in alkalischer Lösung nicht nur die nach anderen Reaktionen wahrscheinliche zweite, sondern auch die erste Formel beizulegen sei, daß es also im Sinne der beiden Formeln als tautomer bezeichnet werden dürfe. Die Herren Ebler und Schott vertreten die Anschauung, daß das Hydroxylamin in alkalischer Lösung nur nach der Formel 2 reagiert, und ihr Widerspruch gegen meine experimentellen Angaben ist anscheinend daraus entstanden, daß sie mit mir die quantitative Reduktion zu Ammoniak mit der Formel 2 viel schwerer als mit der Formel 1 in Einklang bringen können. Durch die Beseitigung ihres Widerspruches wird also die Reaktionsfähigkeit nach beiden Formeln im Sinne meiner früheren Behauptung glaubhaft gemacht, die bei einem so einfachen anorganischen Stoffe nach unsern sonstigen Kenntnissen als völlig natürlich erscheint.

Meinem Assistenten, Herrn D. ing. P. Krassa, bin ich für die Durchführung der Versuche zu Dank verbunden.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Forstakademie Tharandt.

Versuche zur trocknen Destillation des Holzes mit überhitztem Dampf;

von

G. Büttner[1]) und H. Wislicenus.

So alt die chemische Verwertung des Holzes durch trockne Destillation im einfachen Meiler (oder im Schweelmeiler für harzreiche Nadelhölzer) auch ist und so sehr die neuzeitliche Destillation des Holzes in Retorten und Meileröfen verschiedener mehr oder weniger vervollkommneter Systeme Gegenstand der Untersuchung und literarischer Erörterung von seiten technischer Fachleute[2]) geworden ist, so dürfte doch die industrielle Erzeugung höherwertiger Stoffe aus Holz nicht wesentlich über die Anfänge hinausgelangt sein. Schon die Diskussion über die technischen Voraussetzungen des rationellen Betriebs in der unten angeführten Literatur[3]) läßt erkennen, daß das wirtschaftliche Gedeihen der Holzdestillation recht unsicher und allzu abhängig von der kaufmännischen Konjunktur ist, sowie daß das letzte Wort über die Gestaltung der Verfahren und Apparate noch lange nicht gesprochen sein wird.

Für die nachhaltige Bewirtschaftung des Kulturwaldes und besonders für die zur Essigsäure- und Acetonbereitung ausnehmend wichtige Buchenholzproduktion ist diese stoffliche Holzverwertung noch von so geringer Bedeutung, daß sie selbst hinter der Verwertung der Buche als Brennholz zurücksteht.

---

[1]) Dissertation 1909, Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

[2]) H. Fischer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 192; 1901, 675 u. D.R.P. 99683; F. A. Bühler, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 610 u. 854; M. Klar, daselbst 1906, II, 1319 und des gleichen Autors Buch: Die Technologie der Holzverkohlung.

Der äußerst zulässige Rohstoffpreis — höchstens 6 M. für den Rm Buchenscheitholz loco Fabrik — stellt noch ganz unwirtschaftliche Anforderungen an die geregelte Urproduktion der Forsten. Mit dem Schwinden der Urwaldausbeutung tritt mehr und mehr die Forderung technischer Verbesserungen und Verbilligungen unweigerlich hervor.

Die wesentlichen Verbesserungen sind von den Fachleuten naturgemäß zunächst mehr in technischen Verfahren der Vortrocknung des Holzes, sparsamstem Brennstoffaufwand, Abfallnutzung usw. gesucht und teilweise gefunden worden, während die zweckmäßigste Gestaltung der Öfen oder Retorten noch eine offene Frage ist.

Über den chemischen Verlauf der Destillationsvorgänge ist dagegen noch nicht viel mehr, als durch die grundlegenden Untersuchungen von Violette ergründet wurde, bekannt geworden. Die sekundären Spaltungsreaktionen, die stets eine Folge der Überhitzung bei der direkten Retorten- und Ofenheizung sind, haben bisher noch keinen weiteren Anlaß zu chemischen Untersuchungen gegeben. Wenigstens haben sie nicht über Versuche und Patentschriften zur indirekten Heizung mit verschiedenen technischen Gasen und Dämpfen[1]) hinausgeführt. Die Angaben über den durch solche technische Maßnahmen abgeänderten Verlauf der chemischen Spaltungsvorgänge sind sehr spärlich und teilweise sicher unrichtig (vgl. S. 180).

Die vorliegende Arbeit hat nun nicht das Ziel, wirtschaftlich-technische Probleme der gewöhnlichen Trockendestillation zu lösen. Sie soll vielmehr eine chemische Studie über den Verlauf der Destillation mit überhitztem, nicht gespanntem Wasserdampf sein und hat den Hauptzweck, diese Vorgänge tunlichst quantitativ messend zu verfolgen, aber erst in zweiter Linie zu ermitteln, nach welcher Richtung eine rationelle Ausgestaltung des Wasserdampfverfahrens durch willkürlich regulierbare Änderungen denkbar wäre. Wenn wir zu bestimmten positiven Resultaten in letzterer Hinsicht bisher nicht vorgedrungen sind, so hat sich doch ein eigenartiger, in mancher

[1]) Verkohlung mit Generatorgas, Wassergas usw. nach Weiss, D.R.P. 43979; vgl. auch Waisbein, Organ des südruss. Technologenvereins 1898, S. 32; Verkohlung mit feuchter, sauerstoffarmer hoch erhitzter Luft nach Zwillinger, D.R.P. 53776.

Hinsicht bisher nicht bekannter Verlauf der chemischen Spaltungsvorgänge ergeben, die besonders im Widerspruch zu den Veröffentlichungen eines bekannten Technikers der Holzchemie (Thenius) stehen.

Die Idee, als Wärmequelle bei der Holzdestillation den überhitzten Wasserdampf anzuwenden, führte zum ersten Male Violette im Jahre 1848 auf der Pulvermühle zu Esquardes praktisch durch, nachdem schon 5 Jahre früher Laurent und Thomas[1]) angegeben hatten, daß man Holz allein durch Behandlung mit Wasserdampf von 300° vollkommen verkohlen könne. Violette baute einen Ofen[2]), der so konstruiert war, daß der aus einem Dampfkessel entnommene Dampf zunächst eine Überhitzerschlange passieren mußte und dann in die darüber liegende Retorte eintrat. Letztere bestand aus zwei ineinander geschobenen Zylindern, von denen der innere bedeutend kleiner war und zur Aufnahme des Holzes diente. Da der Dampf, ehe er zu dem Holz gelangte, erst noch den Raum zwischen den beiden Zylindern passieren mußte, so war hiermit die Möglichkeit einer ganz gleichmäßigen Erhitzung und leichten Regulierbarkeit gegeben. Bei diesem Violetteschen Apparat handelte es sich aber nur darum, ganz kleine Mengen von Holz abzudestillieren und wurde das Schwergewicht der ganzen Arbeit auf die Erzielung einer Kohle von ganz bestimmter Beschaffenheit, wie sie z. B. zur Schießpulverbereitung nötig ist, gelegt. Zu demselben Zwecke wandte auch Kahl[3]) den überhitzten Wasserdampf an und im Jahre 1889 brachte Hausbrand[4]) das Violettesche Verfahren, welches inzwischen mehr oder minder in Vergessenheit geraten war, wieder in Erinnerung und empfahl es sehr angelegentlich besonders wegen der damit erzielbaren hohen Ausbeuten.

Ganz neuerdings ist diese Art der Holzverkohlung von G. Thenius abermals aufgenommen worden. Dieser beschreibt in seinem Buche[5]) ausführlich eine Holzverkohlungsanlage im Großen, den Dampfüberhitzungsapparat, die zur Aufnahme des

---

[1]) Dinglers Polyt. Journ. 1843, S. 347.
[2]) Bersch, Verwertung des Holzes auf chem. Wege, 1893, S. 153.
[3]) Dinglers Polyt. Journ. 1856, S. 292.
[4]) Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1889, S. 228.
[5]) Thenius, das Holz und seine Destillationsprodukte, 1896, S. 217

Holzes dienenden viereckigen Retorten usw. Verf. behauptet, daß eine derartige Holzverkohlungsanlage wohl zu empfehlen sei, ohne aber Versuchsresultate oder Betriebserfahrungen anzugeben. Er erwähnt nur, daß man mehr Holzgeist und einen viel besseren Holzteer erziele. Die erstere Angabe dürfte unrichtig, die letztere richtig sein.

Trotz ihrer Vorzüge hat sich weder das Verkohlungsverfahren mit heißen Gasen, noch das mit überhitzten Wasserdämpfen Eingang in die Praxis verschaffen können. Dies ist erstaunlich, wenn man z. B. bedenkt, eine wie gute Regulierung der Temperatur und Gleichmäßigkeit der Erhitzung der Wasserdampf als Wärmequelle gestattet. Demgegenüber wird von den Fachleuten der Holzdestillation geltend gemacht, daß diese Art der Verkohlung einen sehr leistungsfähigen Dampfkessel, eine viel stärkere Bauart der Apparate, eine ausgedehnte Kühlanlage erfordert und eine starke Verdünnung der Destillationsprodukte zur Folge hat, alles Umstände, die eine wesentliche Verteuerung des Verfahrens hervorrufen und nicht die Vorteile auf der anderen Seite aufwiegen sollen.

Die Destillationsprodukte des Holzes und ihre Bestimmungsmethoden.

Es gibt kaum ein komplizierteres Produkt, welches reicher an einzelnen Bestandteilen wäre, als das bei der Holzverkohlung entstehende Destillat. Nach der Zusammenstellung von M. Klar[1]) hat man bis jetzt von den hauptsächlichsten Bestandteilen folgende nachgewiesen, bzw. isoliert:

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Crotonsäure, Angelicasäure, Brenzschleimsäure.

Methylalkohol, Äthylalkohol, Allylalkohol, Aldehyd, Furfurol, Methylfurfurol, Aceton, Methyläthylketon, Cyklopentanon (Ketopentamethylen), Dimethylacetal, Valerolacton, Methylacetat, Brenzkatechin, Pyroxanthin, Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin.

Außer diesen Produkten enthält der Holzessig und hauptsächlich der Holzteer noch:

[1]) M. Klar, Technologie der Holzverkohlung, 1908, S. 35.

Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Cymol, Reten, Chrysen, Paraffin,

ferner: Kreosot, bestehend aus einem Gemenge von Phenol, Parakresol, Metaxylenol, Guajakol, Kreosol, Dimethyläther des Pyrogallols, Dimethyläther des Methylpyrogallols, Dimethyläther des Propylpyrogallols,

endlich eine Anzahl Stoffe von unbekannter Konstitution: Eupion, Picamar, Mesit, Pittakall, Kapnomor, Cedriret.

Bei dieser Fülle von Bestandteilen haben einzelne quantitative Bestimmungen nur dann einen wirklichen Wert, wenn auch die Methoden angegeben sind, nach denen diese ermittelt wurden. Denn es ist selbstverständlich, daß die Bestimmungsmethoden bei einem so komplizierten Gemisch, wie es eben der rohe Holzessig darstellt, vielerlei Schwierigkeiten bieten und je nach dem angewandten Verfahren untereinander differieren. Darauf sind wohl auch die großen Schwankungen der in der Literatur verzeichneten Ausbeuteverhältnisse zurückzuführen.

Es fragte sich, was für Stoffe zu bestimmen sind, um einen Überblick über den Verlauf eines Holzdestillationsprozesses und der dabei entstehenden Produkte zu gewinnen. Zunächst handelte es sich um die Bestimmung von Essigsäure und Methylalkohol, den wertvollsten bei der Holzverkohlung auftretenden Produkten. Ferner war für die Eigenart des Vorgangs von Interesse die quantitative Analyse der reduzierend wirkenden Substanzen sowie der Ketone. Bestimmt man außerdem noch die Ausbeute an Holzkohle, Teer und Gas, so erhält man einen vollkommen hinreichenden Überblick über die konsumfähigen Stoffe, bzw. über die Stoffe, deren Verwertung sich überhaupt verlohnt. Daß darunter allerdings die reduzierenden Substanzen nur mit einer gewissen Beschränkung zu rechnen sind, stellte sich erst später heraus und wird an geeignetem Ort bewiesen werden.

Die angewandten Bestimmungsmethoden für die oben genannten Produkte wurden, wie im folgenden beschrieben, ausgeführt.

I. Bestimmung der Essigsäure.

Eine direkte Titration des rohen Holzessigs mit normaler Natronlauge und Phenolphtalein als Indikator ist selbst bei größter Verdünnung nicht angängig, da der im Rohholzessig enthaltene gelbe Farbstoff einen deutlichen Umschlag nicht erkennen läßt. Besser geht die Titration schon mit Lackmustinktur als Indikator, wenn man genügend viel von letzterem anwendet, sodaß der störende Farbstoff übertönt wird, oder nach der Tüpfelmethode. Durch Schütteln mit Tierkohle läßt sich dieser Farbstoff nur teilweise entfernen, gewachsene Tonerde nimmt ihn überhaupt nicht auf.

Außerdem enthält der rohe Holzessig einen Teil der Essigsäure als Ester, wodurch bei der Titration zu wenig, andererseits enthält er Phenole, wodurch zuviel Säure gefunden wird. Dieser Umstand fällt allerdings nicht so sehr ins Gewicht, da sich die beiden Fehler verhältnismäßig gut kompensieren, wie vergleichende Bestimmungen der Essigsäure durch direkte Titration und nach dem gleich zu beschreibenden Verfahren ergeben haben.

Will man jedoch genaue und völlig übereinstimmende Werte erhalten, so verfährt man zweckmäßig folgendermaßen:

10 ccm des Rohholzessigs werden mit einigen ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf übergetrieben. Wie H. Ost[1]) gelegentlich der Acetylgruppenbestimmung bei den Acetylzellulosen gezeigt hat, genügen fünf Stunden, um die Essigsäure quantitativ überzudestillieren. Das Destillat wird schließlich mit $^1/_{10}$ normaler Natronlauge und Phenolphtalein als Indikator titriert.

In dem so ermittelten Resultat für die Essigsäureausbeute ist natürlich die Ameisensäure und die höheren Fettsäuren, soweit sie mit Wasserdampf flüchtig sind, mit inbegriffen. Es sei aber bemerkt, daß diese einen verschwindend kleinen Anteil ausmachen, sodaß die gefundenen Werte praktisch genommen den wahren Gehalt an Essigsäure angeben.

Die Bestimmung der Essigsäure geschah jedesmal kurz

---

[1]) Ztschr. f. angew. Chem. 1906, S. 995.

nach dem Versuch. Läßt man nämlich den Rohholzessig mehrere Monate lang stehen, so wird man eine geringe Steigerung der Essigsäureausbeute wahrnehmen, die durch die Oxydation des Acetaldehyds hervorgerufen wird, indem dieser naturgemäß in seiner Menge abnimmt. Ein Rohholzessig, der sich längere Zeit selbst überlassen geblieben war, zeigte nach ca. 6 Monaten eine Zunahme an Essigsäure von 0,7%, und eine Abnahme der reduzierenden Substanzen um 1,4%.

II. Bestimmung des Methylalkohols.

Die Bestimmung des Methylalkohols geschah nach der Methode von Zeisel und Stritar.[1]) Diese beruht auf der Überführung des Methylalkohols durch rauchende Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewichte 1,7 in Jodmethyl nach der Gleichung:

$$CH_3OH + JH \longrightarrow CH_3J + H_2O.$$

und Bestimmung des letzteren als Jodsilber.

Die Vorbereitung des rohen Holzessigs für diese Bestimmung wurde nach Angaben von Stritar und Zeidler[2]) folgendermaßen ausgeführt:

90 ccm des filtrierten Holzdestillates werden in einem 100 ccm-Maßkölbchen mit reiner fester Soda neutralisiert und auf 100 ccm aufgefüllt. Sodann wird durch ein Filter von hinreichend dichtem Material filtriert und 90 ccm des in der Regel völlig klaren Filtrats in einem ca. 250 ccm fassenden Kolben stark alkalisch gemacht und unter guter Kühlung destilliert, bis etwa die Hälfte übergegangen ist. Zur Vermeidung des Stoßens und Schäumens ist der Zusatz einiger Siedesteine, sowie von 2—3 Tropfen Paraffinum liquidum zu empfehlen. Als Kühlapparat benutzten wir den in Fig. 1 veranschaulichten, der uns sehr gute Dienste leistete.

Der Aufsatz auf dem Kugelkühler besteht aus einem Allihnrohr, das mit angefeuchteten Glasperlen gefüllt ist und das man nach beendeter Destillation mit Wasser ausspült. Mit dieser Kühleinrichtung gelingt es, sehr niedrig siedende Flüssigkeiten, wie z. B. Methylalkohol, ohne Verlust überzudestillieren.

---

[1]) Fresenius, Ztschr. f. analyt. Chem. 29, S. 359; 42, S. 579 u. 43, S. 387.
[2]) Daselbst 43, 394.

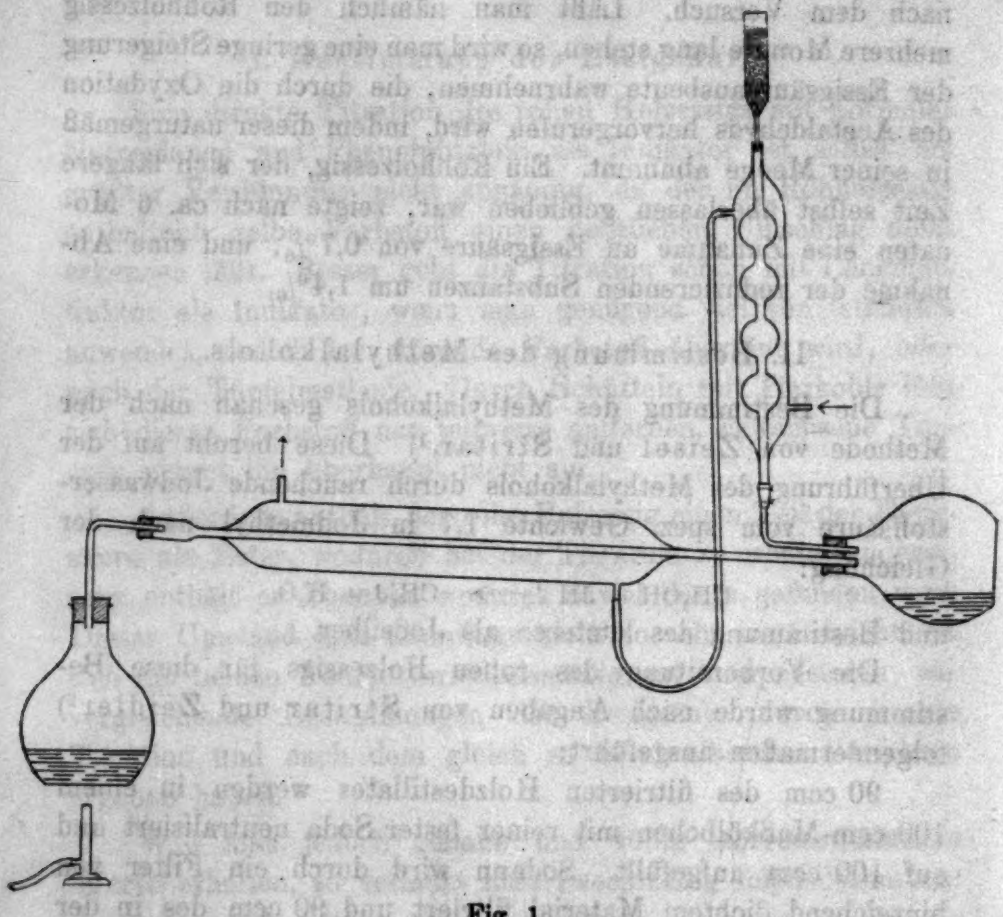


Fig. 1.

Das Destillat wird darauf mit 0,5 g guter Tierkohle etwa $^1/_4$ Stunde lang geschüttelt und dann durch ein befeuchtetes, gut anliegendes Filter von höchstens 9 cm Durchmesser in einen 100 ccm Maßkolben filtriert. Das Kölbchen wird noch einige Male mit je 5 ccm Wasser nachgespült und das Filter mit kleinen Portionen Wasser sorgfältig gewaschen, bis der Maßkolben fast voll ist, dann bis zur Marke aufgefüllt und gut gemischt.

25 ccm dieser so vorbereiteten Flüssigkeit werden in dem vereinfachten Jodidapparat von Stritar[1]) mit 10 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,7 unter Durchleiten eines mäßigen Kohlensäurestromes destilliert, und die gebildeten Jodmethyldämpfe in eine alkoholische Silbernitratlösung

[1]) Ztschr. f. analyt. Chem. 42, S. 579.

geleitet, welche sich nach ca. 1—1½ Stunde über dem Niederschlage klärt zum Zeichen, daß die Destillation beendet ist. Die Jodmethyldämpfe passieren vorher einen Waschapparat, der mit ca. 10 ccm Wasser gefüllt ist, in dem ¼—½ g roter Phosphor suspendiert ist, damit etwa mitgerissene Jodwasserstoffdämpfe oder Jod durch Bildung von Jodphosphor unschädlich gemacht werden.

Der Inhalt der Vorlagen wird nach beendeter Destillation in ein größeres Becherglas gespült, mit der 8—10 fachen Menge Wasser versetzt, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert und ca. ½ Stunde lang auf kochendem Wasserbade erhitzt. Zum Abfiltrieren des Jodsilbers dient am besten ein Allihnrohr mit Asbestfüllung, das durch direktes Erhitzen über freier Flamme unter Hindurchsaugen von getrockneter Luft getrocknet werden kann. Aus dem Jodsilbergewicht berechnet sich leicht der Gehalt des Rohholzessigs an Methylalkohol.

Diese Methode lieferte stets gut übereinstimmende Werte. Ein blinder Versuch zeigte, daß mitgerissene Jodwasserstoffdämpfe von dem Phosphor des Waschapparates bis auf Spuren zurückgehalten werden. Die alkoholische Silbernitratlösung zeigte zwar nach dem Verdünnen mit Wasser eine Trübung durch ausgefallenes Jodsilber, jedoch in so geringer Menge, daß es nicht mehr quantitativ bestimmbar war.

III. Bestimmung der reduzierenden Substanzen.

Fügt man zu einigen ccm Rohholzessig etwas empfindliche Silberammonnitratlösung, die man sich dadurch herstellt, daß man eine neutrale Silbernitratlösung mit stark verdünntem Ammoniak vorsichtig nur so lange versetzt, bis der entstandene Silberhydroxydniederschlag eben wieder in Lösung gegangen ist, so fällt augenblicklich ein starker Silberniederschlag. Filtriert man diesen ab, und versetzt nochmals mit etwas empfindlicher Silbernitratlösung, so wird wiederum Silber reduziert, aber erst nach dem Erwärmen und in bedeutend geringerer Menge. Dies ist ein sicheres Zeichen, daß in dem Rohholzessig sowohl ziemliche Mengen von Aldehyden enthalten sein müssen, die eine empfindliche Silbernitratlösung bereits in der Kälte reduzieren, andererseits aber auch noch andere reduzierende Substanzen, wie Ameisensäure usw., die

erst in der Wärme Silber ausfällen. Ferner erhält man mit Natriumbisulfit einen starken Niederschlag, ebenso gibt der Rohholzessig nach dem fraktionierten Destillieren und Schütteln mit Tierkohle alle für die Aldehyde charakteristischen Farbenreaktionen, von denen die wichtigsten hier aufgeführt seien:

Mit Phenylhydrazinchlorhydratlösung, Nitroprussidnatriumlösung und Kalilauge erhält man eine Blaufärbung, die in Rot übergeht (Formaldehyd).[1])

Ein Zusatz von etwas Resorcinnatronlösung ruft nach einhalbminütlichem Kochen eine tiefrote Färbung hervor (Formaldehyd).[2])

Phloroglucin und Salzsäure erzeugt eine Trübung, die sich in hellrote Flocken umwandelt (Formaldehyd, Furfurol).[3])

Mit Nitroprussidnatrium zeigt der Holzessig nach dem Alkalischmachen mit Natronlauge eine kirschrote Färbung, die jedoch nach dem Ansäuern wieder verschwindet (Acetaldehyd).[4])

Einen großen Wert kann man allerdings auf diese Farbenreaktionen nicht legen, da in dem Rohholzessig eine so große Anzahl organischer Verbindungen vorhanden ist, von denen der andere Körper eine Reaktion hervorruft, wenn sie der eine nicht gibt.

Wir stellten daher spezifischere Reaktionen an, erhielten aber auch keine einheitlichen Resultate. So versuchten wir den Formaldehyd mit p-Dihydrazinodiphenylchlorhydrat zu isolieren, welches, wie C. Neuberg[5]) festgestellt hat, ein in Alkohol, Äther, Chloroform usw. unlösliches Hydrazon von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} C_6H_4.HN.N{=}CH_2 \\ | \\ C_6H_4.HN.N{=}CH_2 \end{array}$$

bildet.

Es entstand zwar ein gelber Niederschlag, der aber völlig in Alkohol löslich war, sodaß es erschien, als ob überhaupt kein Formaldehyd in dem vorliegenden Holzdestillat

[1]) Chem. Centralbl. 1898, S. 1152.
[2]) Lunge, Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden III, 795.
[3]) Ann. Chem. 299, S. 317.
[4]) Fresenius, Ztschr. f. analyt. Chem. 32, S. 349.
[5]) Ber. 1899, S. 1961.

vorhanden wäre. Ebenso mißlang der Versuch, den Formaldehyd nach Blank und Finkenbeiner[1]) durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bei Anwesenheit von überschüssiger Natronlauge und Zurücktitrieren derselben mit Schwefelsäure zu bestimmen. Da der Acetaldehyd spezifische Reaktionen überhaupt nicht gibt, so sahen wir davon ab, die einzelnen Aldehyde isolieren zu wollen, sondern verfuhren ganz allgemein so, daß wir die Reduktionsfähigkeit der Aldehyde von ammoniakalischer Silbernitratlösung zu ihrer Bestimmung benutzten. Auf diese Weise wird allerdings auch Ameisensäure und alle anderen im rohen Holzessig auf Silbernitratlösung reduzierend wirkenden Stoffe mitbestimmt. Man erhält aber durch die Bestimmung einen weiteren Anhaltspunkt, inwieweit sich in der folgenden Versuchsreihe das Gleichgewicht bei verschiedenen Versuchsbedingungen verschiebt, und deshalb ist die eben zu beschreibende Methode zur Bestimmung des Gehaltes des Rohholzessigs an reduzierenden Substanzen wohl brauchbar:

10 ccm (bei hohem Aldehydgehalt nur 5 ccm) Rohdestillat werden mit 20 ccm Ammoniak (konz.) und 100 ccm $^1/_{10}$ norm. Silbernitratlösung versetzt und 8 Stunden lang in einer Druckflasche im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Flasche auf 500 ccm gefüllt und vom reduzierten Silber durch Absitzenlassen oder Filtrieren getrennt. Die klare braunrot gefärbte Flüssigkeit wird nun mit Tierkohle 1 Stunde lang geschüttelt und wiederum filtriert. In dem nunmehr wasserhellen Filtrat wird durch Titration mit Rhodanammonium und Eisenammonalaun als Indikator nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das nicht reduzierte Silber bestimmt. Aus der reduzierten Silbermenge berechnet sich dann leicht der Gehalt des Rohholzessigs an reduzierenden Substanzen, die bei der Berechnung einheitlich als Acetaldehyd betrachtet werden.

IV. Bestimmung der Ketone.

Einen weiteren Anhaltspunkt für den Verlauf eines Holzdestillationsprozesses kann die Ermittelung des Gehaltes des Rohholzessigs an Ketonen, bzw. Aceton bieten. Denn man

[1]) Ber. 1898, S. 2979.

wird um so vorteilhafter arbeiten, je weniger Aceton entsteht, da die Bildung von letzterem naturgemäß eine Abnahme der Essigsäureausbeute zur Folge hat und die Aufarbeitung des Acetons im rohen Holzessig sich nicht lohnt. Bei seiner Gewinnung geht man bekanntlich viel zweckmäßiger vom essigsauren Kalk aus, indem man diesen trocken destilliert.

Die gewichtsanalytische Methode von Krämer[1]) und die maßanalytische Methode von Messinger[2]), welche beide auf der quantitativen Überführung des Acetons in Jodoform beruhen, mußten von vornherein ausgeschaltet werden, da bei dem großen Prozentsatz des Holzdestillates an Aldehyden und anderen jodoformbildenden Stoffen keine für das Aceton spezifischen Werte zu erhalten sind.

Eine andere quantitative Bestimmung des Acetons hat Denigès[3]) ausgearbeitet, welche auf der Eigenschaft des Acetons beruht, mit einem großen Überschuß von Merkurisulfat einen weißen Niederschlag von der Formel

$$[(SO_4Hg)_2\,3HgO]\,4CO(CH_3)_2$$

zu geben, welcher aber beim Trocknen auf 110° die Zusammensetzung

$$(SO_4Hg)_2.3HgO.CO(CH_3)_2$$

annimmt. Da die Verbindung ein außerordentlich hohes Molekulargewicht besitzt, so kann man noch sehr geringe Mengen Aceton damit bestimmen.

Diese Methode versuchten wir zu benutzen, stießen aber zunächst auf erhebliche Schwierigkeiten. Die erste war die, zu finden, wie man das Destillat am zweckmäßigsten für diese Bestimmung vorbereiten soll. Nach vielen Versuchen ergab sich, daß man am besten genau so verfährt, wie bei der Vorbereitung des Rohholzessigs zur Methylalkoholbestimmung. Ferner zeigte sich, daß trotz dieser vorbereitenden Operationen noch keine befriedigenden Werte zu erhalten waren. Der Niederschlag des Acetons mit Merkurisulfat war nie rein weiß, wie das bei der Anwendung chemisch reiner Reagentien der Fall ist, sondern immer mehr oder minder gelb gefärbt und

---

[1]) Lunge, Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden III, S. 654.
[2]) Daselbst III, S. 693.
[3]) Compt. rend. 127, 963.

dies war der Grund, weshalb die Resultate nie stimmten. Es mußten in dem äußerlich wasserhellen Destillat noch Substanzen vorhanden sein, die diese Bestimmung störten. Ihre Beseitigung gelang durch Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd. Dadurch erzielten wir nicht nur rein weiße Niederschläge, sondern auch völlig übereinstimmende Resultate.

Man verfährt so, daß man 25 ccm des, wie bei der Bestimmung des Methylalkohols beschrieben, vorbereiteten Destillates mit 10 ccm ca. 10 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und gleich darauf mit 25 ccm Merkurisulfat, das man sich durch Auflösen von 5 g rotem Quecksilberoxyd in dem noch warmen Gemisch von 20 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser bereitet. Das Gemisch wird sodann 10 Minuten lang in einer Druckflasche im kochenden Wasserbade erhitzt, der Niederschlag nach dem Erkalten durch ein bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Filter filtriert und nach dem Trocknen bei 90° wieder gewogen.

Berechnet wurde stets auf Aceton, obgleich die Möglichkeit vorliegt, daß der erhaltene Niederschlag zum Teil auch von anderen Ketonen herrührt, die mit Merkurisulfat ebenfalls eine Doppelverbindung geben.

Bestimmung des Wassergehalts des Holzes, der Kohle-, Teer- und Gasausbeute.

Alle gefundenen Werte wurden auf Trockensubstanz berechnet. Zur Bestimmung der letzteren wurde von dem jeweilig zur Destillation gelangenden Holz oder der Zellulose eine gute Mittelprobe genommen und diese bei 120° im Trockenschrank getrocknet, bis sie keinen wesentlichen Verlust mehr erlitt.

Die Kohle wurde sofort nach dem Erkalten des Apparates aus dem Rohre bzw. der Retorte genommen und ihr Gewicht bestimmt.

Der Teer wurde durch Abfiltrieren vom wäßrigen Teil des Destillats getrennt und der im Apparat bzw. Vorlagen zurückgebliebene Rest mit Äther und Alkohol herausgespült und zur Hauptmenge gegeben. Nach dem Verdampfen der Lösungsmittel auf dem Wasserbade wurde gewogen.

Das Gas wurde in einem Gasometer aufgefangen und am Schluß des Versuches sein Volum bei gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur ermittelt. Die ausgeführten Gasanalysen erfolgten nach der Methode von W. Hempel[1]) in der Art der Leuchtgasanalyse.

Um die Bestimmungsmethoden in den eben angeführten Formen einer gewissen Kritik unterziehen zu können, wurden diese an verschiedenen Rohholzdestillaten und Halbfabrikaten, welche uns von einer der größten bosnischen Holzdestillationsanlagen in Teslic nebst Gehaltsangaben freundlichst zur Verfügung gestellt worden waren, durchgeführt. Wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, wurde der mittelst der Wasserdampfdestillationsmethode ermittelte Prozentgehalt an Essigsäure durchweg etwas zu niedrig, der durch direkte Titration erhaltene Prozentgehalt ziemlich übereinstimmend gefunden, ebenso fiel die Bestimmung vom Aceton etwas zu niedrig, die des Methylalkohols dagegen etwas höher aus. Wenn man indes berücksichtigt, daß die Angaben der Teslicer Fabrik nur technische Werte darstellen, so ist die Übereinstimmung völlig zufriedenstellend. Leider sind die Methoden, nach denen die Bestimmung der einzelnen Produkte im Rohholzessig in der Praxis erfolgt, nicht bekannt, die Gehaltsermittelung des Methylalkohols soll sogar geheim gehalten werden.

	%-Gehalt an Essigsäure		
	durch direkte Titration	nach der Wasserdampf-destillations-methode	nach Teslicer Angabe
Vorlauf	0,72	0,63	0,75
Mittellauf	12,36	11,34	13,9
Endlauf	5,70	5,03	6,1
Durchschnitts-destillat	7,41	6,66	7,4

[1]) W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 1900, S. 245 ff.

	%-Gehalt an Methylalkohol	
	nach dem Jodidverfahren	nach Teslicer Angabe
Rohholzgeist	14,67	13,3

	%-Gehalt an Aceton	
	nach modifizierter Methode von Denigès	nach Teslicer Angabe
Acetonmittellauf	1,08	1,3

	%-Gehalt an reduzierenden Substanzen	
	durch Reduktion von Silbernitrat	nach Teslicer Angabe
Durchschnittsdestillat	2,08	—
Rohholzgeist	0,64	—

Versuche mit reiner Zellulose.

Um das Wesen der trockenen Destillation besser studieren zu können und einen genaueren Einblick in die dabei sich abspielenden Vorgänge zu gewinnen, wurden zunächst einige Vorversuche mit reiner Zellulose unternommen.

I. Gewöhnliche trockene Destillation von Zellulose im Gasofen.

Als Retorte zur Aufnahme des Destilliergutes diente ein gewöhnliches Eisenrohr von 3 mm Wandstärke und 33 mm lichter Weite, das an beiden Seiten durch je eine Verschraubung verschlossen werden konnte. Eine davon war mit einem Ansatzrohr versehen, das den sich bildenden Destillationsprodukten einen Abzug gestattete. An dieses Rohr wurde mit einem Kitt, der aus feinem Asbest und Wasserglas bestand, ein Glaskühler angesetzt und daran wiederum zwei als Vor-

lagen dienende Kolben. Die Gase und die in der Kühlvorrichtung sich nicht kondensierenden Nebel wurden schließlich in ein Gasometer geleitet. Nachdem das Rohr mit reiner Zellulose (Schleicher und Schüllsche Filtrierpapiermasse) beschickt war, kam es in einen gewöhnlichen Gasofen zu liegen, wie man ihn früher zur Elementaranalyse verwandte. Kurz nach dem Anheizen ließ die beginnende Gasentwicklung erkennen, daß die Zellulose auf ihre Zersetzungstemperatur gekommen war. Die Destillation wurde unter langsamer Steigerung der Temperatur bis zur dunklen Rotglut des Rohres fortgesetzt, bis die anfangs lebhafte Gasentwicklung nachließ und nur noch ganz vereinzelte Gasblasen im Gasometer aufstiegen.

Das Destillat, welches sich bis auf einige Tropfen schon in der ersten Vorlage kondensiert hatte, sah sehr schön zitronengelb aus. Die Zellulosekohle zeigte noch vollkommen die Struktur der ursprünglichen Zellulosefasern und ließ sich auch ziemlich schwer zerreiben, trotzdem sie vollkommen durchgekohlt war, wie an der an einigen Stellen bereits einsetzenden Graphitbildung zu erkennen war. Das erzeugte Gas ließ sich mit wenig leuchtender Flamme ruhig abbrennen.

Analyse: [1])

Angewandte Zellulose	41,62 g
Wassergehalt	5,91 %
Trockensubstanz	39,16 g
Destillat	21,0 ccm (54)
Gase	1500 ccm (3830)
Kohle	7,85 g = 20,07 %
Teer	2,33 g = 5,97 „
Essigsäure	1,08 g = 2,76 „ (5,14 %)
Methylalkohol	nicht vorhanden
Reduzierende Substanzen	2,96 g = 7,56 %
Ketone	0,016 g = 0,04 „.

[1]) Alle in der Arbeit gefundenen Analysenresultate sind in Gewichtsprozenten bezogen auf Trockensubstanz angegeben. Bei der Essigsäure bedeutet die zweite Zahl in Klammer den Prozentgehalt in bezug auf die Konzentration des Destillates. Die in Klammer gesetzten Zahlen bei den Mengenangaben des Destillates und der Gase bedeuten die Ausbeuten dieser Produkte in ccm auf 100 g Trockensubstanz berechnet.

Die Resultate sind sehr interessant, wenn man sie mit den von Chorley und Ramsay[1]) und neuerdings von P. Klason, Heidenstam und Norlin[2]) bei der trockenen Destillation von gereinigter Baumwolle gefundenen Werten vergleicht.

	Chorley u. Ramsay:	P. Klason:
Kohle	33 %	71,7 % (?)
Destillat	46 „	—
Teer	12 „	12,7 „
Essigsäure	1,3 „	1,3 „
Holzgeist	7,1 „	nicht vorhanden.

Diese miteinander und dem vorliegenden Versuch absolut nicht in Einklang zu bringenden Befunde scheinen lediglich durch verschiedene Apparatur und Versuchsbedingungen, unter denen die einzelnen Verfasser gearbeitet haben, begründet zu sein. Die Angabe, daß Zellulose bei der trockenen Destillation nicht weniger als 7,1 % Methylalkohol liefere, dürfte indes wohl ein Versehen sein, das jedenfalls auf eine unzulängliche Bestimmungsmethode zurückzuführen ist. Auch ist die abnorme Kohleausbeute Klasons nicht zu verstehen.

Da die Erhitzung des Rohres bei diesem Versuche durch die direkte Gasfeuerung ziemlich intensiv war, so lag der Gedanke nahe, eine gelindere gleichmäßigere Wärmequelle anzuwenden, um zu sehen, inwieweit dadurch dis Ausbeuteverhältnisse variiert würden.

II. Gewöhnliche trockene Destillation von Zellulose im elektrischen Ofen.

Dasselbe Eisenrohr, welches in der Mitte noch mit einem Ansatzstutzen versehen wurde, durch den ein Thermometer mit Stickstofffüllung zur Beobachtung der im Innern des Rohres herrschenden Temperatur eingeführt werden konnte, wurde wiederum mit reiner Zellulose beschickt, diesmal aber in einem elektrischen Widerstandsofen von W. C. Heräus von bekannter Konstruktion erhitzt. Das Rohr war so eingelegt, daß zwischen diesem und dem Chamotteheizrohr des Ofens, das die

[1]) Chem. Centralbl. 1893, S. 189.
[2]) Chem. Ztg. 1908, S. 252.

Platinfolieumwicklung trägt, ein Luftraum von ca. $^1/_2$ cm ringsum blieb und infolgedessen die Hitze nur durch Strahlung wirken konnte. Die Destillation begann bei einer Temperatur von 140°—150°, wie an der beginnenden Gasentwicklung zu erkennen war, und wurde fortgesetzt bis zu einer Maximaltemperatur von 470°, wo die Gasbildung schließlich ganz aufhörte.

Analyse:

Angewandte Zellulose	25,52 g
Wassergehalt	6,37 g
Trockensubstanz	23,89 g
Destillat	12 ccm (50)
Gase	1250 ccm (5232)
Kohle	7,3 g = 30,56 %
Teer	1,7 g = 7,1 %
Essigsäure	0,60 g = 2,50 % (5,0 %).
Methylalkohol	nicht vorhanden
Reduzierende Substanzen	1,65 g = 6,91 %
Ketone	0,062 g = 0,24 „.

Trotz der Grundverschiedenheit in der Art der Beheizung hatte sich in der Hauptsache nur die Ausbeute an Kohle verändert, während die anderen Destillationsprodukte sich wiederum fast in denselben Mengen wie bei Versuch I gebildet hatten. Die Ausbeute an Kohle bei der trockenen Destillation ist bekanntlich eine Frage der Temperatur, d. h. je höher die Temperatur, desto weniger wird man Kohle erhalten. Methylalkohol konnte auch diesmal nicht nachgewiesen werden.[1]) Gleichzeitig lehrt dieser Versuch, daß bei einer Temperatur von 470° alle aus der Zellulose gewinnbaren Produkte überdestilliert sind.

III. Destillation von Zellulose mittels überhitzten Wasserdampfes im elektrischen Ofen.

Dieser Versuch wurde in dem Fig. 2 abgebildeten Apparat vorgenommen.

Als Retorte diente das Rohr *R* von 3 mm Wandstärke, 36 mm lichter Weite und 650 mm Länge aus reinem Schmiede-

[1]) Seine Bildung bei der trockenen Destillation des Holzes muß demnach an das Vorhandensein des Lignins gebunden sein.

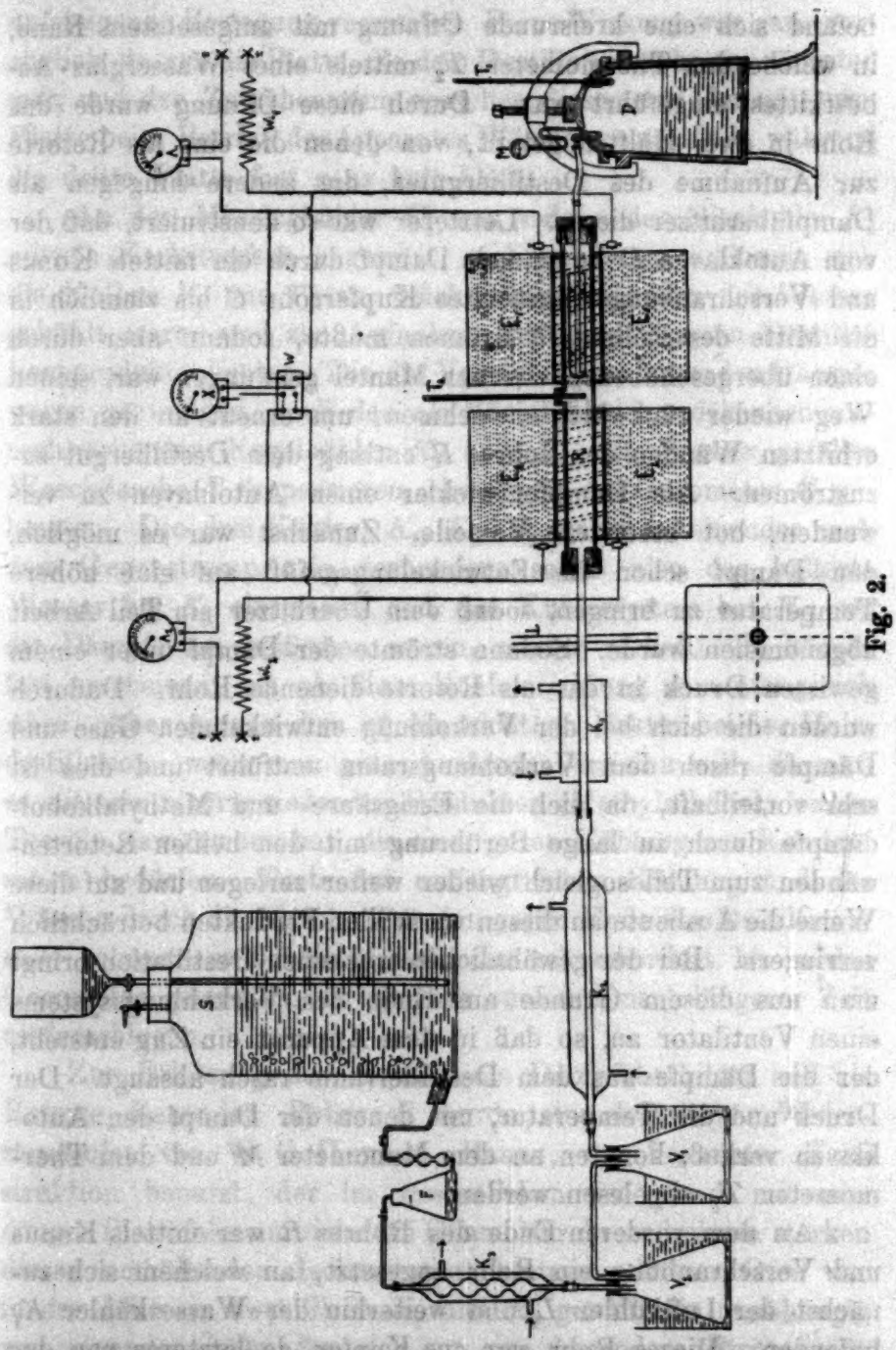


Fig. 2.

eisen erster Qualität, da nur dieses gegen überhitzten Wasserdampf im Gegensatz zu Gußeisen und wohlfeileren Eisensorten genügend widerstandsfähig ist.[1]) In der Mitte dieses Rohres

[1]) Das Rohr wurde angefertigt von R. Münke, Berlin.

befand sich eine kreisrunde Offnung mit aufgesetztem Rand, in welche das Thermometer T_2 mittels eines Wasserglas-Asbestkittes eingeführt war. Durch diese Öffnung wurde das Rohr in zwei Hälften geteilt, von denen die eine als Retorte zur Aufnahme des Destilliergutes, die andere hingegen als Dampfüberhitzer diente. Letzterer war so konstruiert, daß der vom Autoklaven *D* kommende Dampf durch ein mittels Konus und Verschraubung eingesetztes Kupferrohr *C* bis ziemlich in die Mitte des Rohres *R* strömen mußte, sodann aber durch einen übergeschobenen eisernen Mantel gezwungen war, seinen Weg wieder rückwärts zu nehmen, um erneut an den stark erhitzten Wänden des Rohres *R* entlang dem Destilliergut zuzuströmen. Als Dampfentwickler einen Autoklaven zu verwenden, bot besondere Vorteile. Zunächst war es möglich, den Dampf schon im Entwickelungsgefäß auf eine höhere Temperatur zu bringen, sodaß dem Überhitzer ein Teil Arbeit abgenommen wurde. Sodann strömte der Dampf unter einem gewissen Druck in das als Retorte dienende Rohr. Dadurch wurden die sich bei der Verkohlung entwickelnden Gase und Dämpfe rasch dem Verkohlungsraum entführt und dies ist sehr vorteilhaft, da sich die Essigsäure- und Methylalkoholdämpfe durch zu lange Berührung mit den heißen Retortenwänden zum Teil sogleich wieder weiter zerlegen und auf diese Weise die Ausbeute an diesen wertvollen Produkten beträchtlich verringern. Bei der gewöhnlichen trockenen Destillation bringt man aus diesem Grunde am Ende des Verkohlungssystems einen Ventilator an, so daß in dem Apparat ein Zug entsteht, der die Dämpfe aus dem Destillierraum rasch absaugt. Der Druck und die Temperatur, mit denen der Dampf den Autoklaven verließ, konnten an dem Manometer *M* und dem Thermometer T_1 abgelesen werden.

An dem vorderen Ende des Rohres *R* war mittels Konus und Verschraubung ein Rohr angesetzt, an welchem sich zunächst der Luftkühler *L* und weiterhin der Wasserkühler K_1 befanden. Dieses Rohr war aus Kupfer, da letzteres von der Essigsäure bekanntlich am wenigsten angegriffen wird. Der Luftkühler bestand einfach aus drei auf das Rohr aufgesteckten viereckigen Eisenplatten, die einen Abstand von ca. 1,5 ccm voneinander hatten und, senkrecht stehend, die kühlende Luft in

aufsteigende Bewegung versetzten. Seine Wirkung war ganz vorzüglich, da nur die Platte, die dem Destillationsrohr am nächsten war, und der Zwischenraum zwischen dieser und der mittleren Platte beim Betrieb des Apparates Wärme ausstrahlten, während die dritte Platte fast ganz kalt blieb.

An den Messingkühler K_1 war sodann der Glaskühler K_2 mittels Korkstopfens angesetzt, und an diesen schlossen sich die Kolben V_1 und V_2 an, welche ebenfalls außen mit Wasser gekühlt waren und zur Aufnahme der kondensierten Destillationsprodukte dienten. Die die Vorlage V_2 verlassenden Dämpfe waren gezwungen, noch den als Rückflußkühler wirkenden aufrechtstehenden Kugelkühler K_3 und die mit Wasser gefüllte Waschflasche F zu passieren, ehe sie in das Gasometer G gelangten. Die drei Kühler, K_1, K_2, K_3 waren miteinander nach dem Gegenstromprinzip verbunden, sodaß also das kälteste Wasser bei K_3 einströmte und das Kühlersystem bei K_1, wo die Dämpfe am heißesten waren, wieder verließ. Es könnte fast erscheinen, als ob diese Kühleinrichtung zu umfangreich wäre. Aber gerade dies ist ein wichtiger Faktor bei der Holzdestillation, wenn man gute Ausbeuten erzielen will, da man es mit sehr niedrig siedenden Produkten (Methylalkohol, leichte Teeröle usw.) zu tun hat, die einer guten Kühlung zur Kondensation bedürfen. Trotz der umfangreichen Kühlung und der Wäsche durch die Flasche F traten gegen Ende der Destillation stets schwere weiße Nebel auf, die unkondensiert bis in das Gasometer gelangten, wo sie sich auch erst nach längerer Zeit niederschlugen.

Zur Erhitzung des zugleich als Dampfüberhitzer und als Retorte dienenden Rohres R wurde ein elektrischer Widerstandsofen von W. C. Heräus, Hanau, von bekannter Konstruktion benutzt, der im wesentlichen aus einem mit sehr dünner Platinfolie umwickelten Chamotterohr und einem starken dieses umhüllenden Isoliermantel bestand. Dieser Ofen war in der Mitte in zwei Teile E_1 und E_2 geteilt, die unabhängig von einander jeder für sich an eine besondere Stromquelle angeschlossen waren, sodaß sie ganz verschieden hoch erhitzt werden konnten, je nachdem man mehr oder weniger von den Widerständen Wi_1 und Wi_2 einschaltete. Zur Messung der jeweiligen Stromstärke dienten die Ampèremeter A_1 und A_2

und zur Messung der jeweiligen Spannung das Voltmeter *X*, welches mittels der Wippe *W* bald an den einen oder anderen Teil des Ofens geschaltet werden konnte. Auf diese Weise wurde eine sehr gleichmäßige und in weiten Grenzen regulierbare Erhitzung erzielt.

In dieser eben beschriebenen Anordnung wurde nun der vordere Teil des Rohres *R* mit reiner Zellulose beschickt, darauf das Rohr fest verschraubt und der Apparat auf seine Dichtigkeit hin geprüft. Sodann wurde der Autoklav angeheizt, während natürlich die Dampfaustrittsöffnung geschlossen war, und kurz darauf auch der Dampfüberhitzer. Dabei zeigte das Ampèremeter eine Stromstärke von 15 Amp. bei 50 Volt Spannung. Als die Temperatur im Innern des Rohres 140° betrug, bei welcher Zellulose noch nicht zersetzt wird, wurde Wasserdampf von 125° (2,3 Atm. Spannung) aus dem Autoklaven in das Rohr eintreten gelassen und die Erhitzung unter langsamer Steigerung fortgesetzt, nachdem inzwischen auch der als Retorte dienende Teil des Rohres mit wenig Ampère angeheizt worden war. Wann die Destillation einsetzte, konnte nicht genau beobachtet werden, jedenfalls traten erst bei 250° merklich Gase auf. Der Versuch wurde so lange fortgesetzt, bis die Gasentwicklung vollkommen aufgehört hatte, was bei einer Temperatur von 460° der Fall war.

Analyse:

Zellulose	27,29 g
Wassergehalt	6,51 %
Trockensubstanz	25,51 g
Destillat	150 ccm (588)
Gase	1250 ccm (4900)
Kohle	5,87 g = 23,01 %
Teer	1,04 g = 4,08 „
Essigsäure	0,72 g = 2,82 „ (0,49 %)
Methylalkohol	nicht vorhanden
Reduzierende Substanzen	3,43 g = 13,44 %
Ketone	0,043 g = 0,17 „.

Durch die Anwendung von überhitzten Wasserdampf hatte sich die Zusammensetzung des Destillates bis auf den Gehalt an reduzierenden Substanzen, der auf das doppelte gestiegen war, nicht wesentlich verändert. Der Destillationsprozeß mit überhitztem Wasserdampf verläuft also in einer stark reduzierend wirkenden Atmosphäre. Ein weiterer Unterschied

zeigte sich ferner darin, daß trotz der gleichen Maximaltemperatur von 460° bzw. 470°, bis zu welcher der vorige als auch dieser Versuch getrieben wurde, sich durch die Einwirkung des Wasserdampfes 7,5% Kohle weniger gebildet hatten. Dies ist auf die intensive, das Destilliergut von allen Seiten gleichmäßig angreifende und völlig durchdringende Wirkung des überhitzten Wasserdampfes und eine bereits einsetzende Wassergasbildung zurückzuführen.

IV. Destillation von Zellulose mittels überhitzten Wasserdampfes im elektrischen Ofen bei hoher Temperatur.

Es sollte durch diesen Versuch festgestellt werden, wie der überhitzte Wasserdampf bei sehr hohen Temperaturen auf die Zellulose einwirkt. Mit der bei Versuch III beschriebenen Apparatur ließ sich das Experiment nicht durchführen, da das ziemlich starkwandige Eisenrohr nur durch strahlende Wärme nicht auf die dazu erforderliche Temperatur zu bringen war. Es wurde deshalb ein Chamotterohr (s. Fig. 3) angewendet,

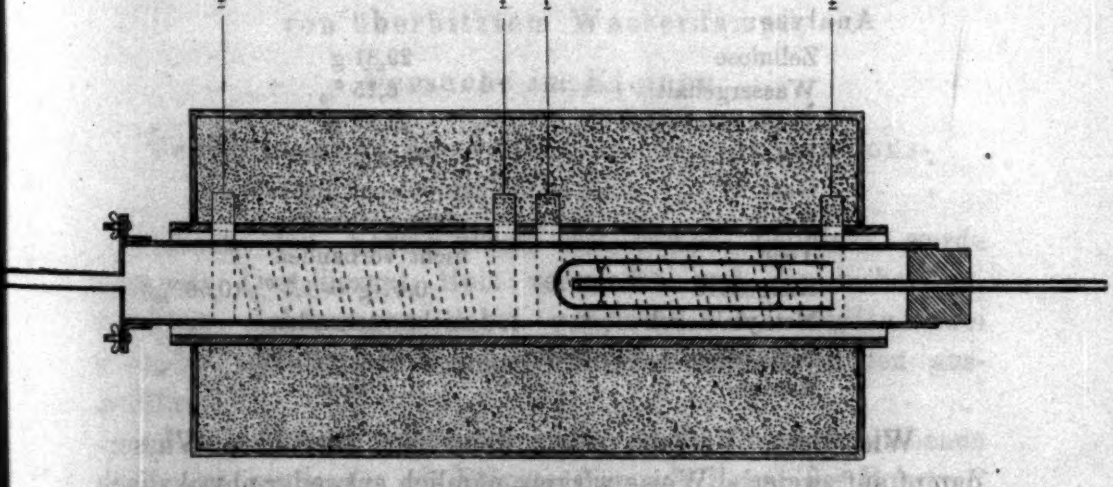


Fig. 3.

welches mit 0,007 mm starker Platinfolie derart umwickelt war, daß die beiden Hälften eine getrennte Stromzuleitung erhielten. Im übrigen war es genau so konstruiert wie das Eisenrohr, indem der eine Teil als Überhitzer, der andere dagegen direkt als Retorte diente. Nachdem das Rohr noch

mit einer dicken Asbesthülle in der Weise umgeben war, daß dazwischen ringsherum 1 ccm Abstand blieb, wurde das Ganze in eine Kiste mit Kieselgur eingebettet und die Enden der Platinfolie mit Stromzuleitungen versehen. Als Destilliergut diente wiederum reine Zellulose. Zuerst wurde der Überhitzer mit einer Stromstärke von 20 Amp. bei 100 Volt Spannung angeheizt und kurz darauf auch die andere Stromzuführung eingeschaltet. Als das Rohr eine Temperatur von ca. 150° hatte, wurde Wasserdampf von 140° zuströmen gelassen und nach wenigen Minuten begann eine stürmische Zersetzung der Zellulose. Gegen Ende des Versuches bekam das Rohr einen Sprung, weshalb der Versuch abgebrochen wurde. Beim Auseinandernehmen des Apparates zeigte sich jedoch, daß die Zellulose vollkommen verascht, bzw. vergast war. Da kein Pyrometer für derartig hohe Temperaturen zur Verfügung stand, konnte diese leider nicht ermittelt werden. Wie enorm hoch indes die Hitze gewesen sein muß, ließ sich daraus erkennen, daß der um das Rohr laufende Asbestmantel mit der Kieselgur zu einer sehr harten, glasartigen Masse zusammengeschmolzen war.

Analyse:

Zellulose	29,81 g
Wassergehalt	6,15 %
Trockensubstanz	27,98 g
Destillat	84 ccm (300)
Gase	25000 ccm (89349)
Kohle	nicht vorhanden
Teer	nicht vorhanden
Essigsäure	0,47 g = 1,7 % (0,56 %)
Methylalkohol	nicht vorhanden
Reduzierende Substanzen	1,45 g = 5,18 %
Ketone	Spur.

Wie dieser Versuch zeigt, kann der überhitzte Wasserdampf auf zweierlei Weise wirken, nämlich entweder physikalisch oder chemisch. Letzteres wird um so mehr der Fall sein, je näher er seiner Zersetzungstemperatur kommt. Man kann infolgedessen mit überhitztem Wasserdampf bei genügend hoher Temperatur vollkommen veraschen. Wie aus dem Analysenergebnis hervorgeht, steigert sich bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf bei sehr hohen Temperaturen nur

die Ausbeute an Gas, auf dessen Kosten die Ausbeute an flüssigen Destillationsprodukten sinkt. Daraus folgt der wichtige Schluß, daß man bei der trockenen Destillation von Holz unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf zur Erzielung der größtmöglichen Aubeuten an flüssigen Destillationsprodukten und Kohle darauf bedacht sein wird, mehr seine physikalische Wirkung auf das Destilliergut nutzbringend heranzuziehen. Das erzeugte Gas war nicht, wie man leicht annehmen könnte, explosiv, sondern brannte mit schön blauer Flamme ganz ruhig ab.

Immerhin zeigt dieser Versuch, daß es möglich sein wird, den Verlauf der Destillation mit Einstellung der Temperatur des überhitzten Wasserdampfes stark zu modifizieren und zu regulieren. Gegebenenfalls könnte beispielsweise daran gedacht werden, daß man die Holzkohle bei schlechten Absatzverhältnissen im Anschluß an die Destillatgewinnung teilweise oder ganz vergast und dadurch für weitere Destillationen Heizgas in Gasometern aufspeichert.

Destillationsversuche von Holz unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf.

Versuche im Kleinen.

Versuche über Ausbeuten und Konzentrationsverhältnisse.

Nach den Vorversuchen mit reiner Zellulose wurde nun als Destilliergut Holz verwendet und die bisher gemachten Erfahrungen dabei verwertet. Es wurden zwei einander vollkommen analoge Versuche folgendermaßen ausgeführt:

I. und II. In dem auf S. 194 ff. ausführlich beschriebenen Apparate wurde der als Retorte dienende Raum des Rohres *R* mit völlig gesundem Rotbuchenholz, und zwar mit Stammholz beschickt. Dies geschah in der Weise, daß das Holz zunächst in dünne Stäbchen zerschnitten wurde. Diese wurden sodann zu einem Bündel vereinigt, das den vorderen Teil des Rohres gerade ausfüllte. Nachdem letzteres fest verschraubt und der Apparat zusammengesetzt worden war, wurde der Dampfüber-

hitzer angeheizt, wobei der Strommesser 15 Amp. bei einer Spannung von 50 Volt zeigte.

Nun hat Violette, dessen Versuche über die Holzdestillation heute noch die „klassischen" genannt werden, nachgewiesen, daß die Zersetzungstemperatur des Holzes bei 150° liegen soll, während bis dahin nur hygroskopisches Wasser entweicht. Daher wurde, als das Thermometer T_1 150° zeigte, das Ventil am Autoklaven geöffnet, sodaß Dampf von 140° und 3 Atm. Spannung in das System eintrat. Auch bei allen folgenden Versuchen wurde dieser Punkt für den Dampfzutritt festgehalten, um eine etwa vorher eintretende gewöhnliche trockene Destillation sicher auszuschalten. Hinwiederum wäre es widersinnig, den Dampf noch früher eintreten zu lassen, da dies nur eine Verschwendung bedeuten würde.

Sobald der Dampf einströmte, stieg das Thermometer T_2 sofort beträchtlich zum Zeichen dafür, daß der Überhitzer seine Schuldigkeit tat. Nun wurde auch der Destillierofen schwach angeheizt. Es zeigte sich nämlich durch einige Vorversuche, daß dies aus folgenden Gründen sehr zweckmäßig ist. Da das Holz ein ziemlich schlechter Wärmeleiter ist, so dauert es verhältnismäßig lange, ehe es durch den überhitzten Wasserdampf allein, selbst wenn dieser eine Temperatur von 500° und mehr besitzt, auf seine Zersetzungstemperatur gebracht wird, und wenn dies erreicht ist, geht die Destillation nur sehr langsam von statten. Diese beiden Faktoren rufen ganz abgesehen von der Zeit einen großen Dampfaufwand hervor, infolgedessen auch eine große Verdünnung der Destillate und das ist gerade der wunde Punkt bei der Holzdestillation mit überhitztem Wasserdampf, weswegen dieses Verfahren stets angefeindet wird. Heizt man aber das Holz selbst auch mit an, so wird man bedeutend weniger Wasserdampf brauchen, indem dann letzterer weniger als direktes Heizmaterial, als vielmehr als physikalisches Hilfsmittel dient, welches eine gleichmäßige Erhitzung gestatten bzw. die dem Destilliergut von außen zuströmende Wärme durch die ganze Masse gleichmäßig verteilen und Überhitzungen an einzelnen Stellen der Retortenwände verhindern soll.

Den Dampf so hoch zu erhitzen, daß er ausschließlich chemisch wirkt, ist, wie sich bei dem Vorversuch Nr. IV zeigte,

nicht vorteilhaft, da dies sowohl die Ausbeute an flüssigen Destillationsprodukten verringern, als auch einen Kohleverlust durch die Wassergaserzeugung zur Folge haben würde.

Die Destillation setzte erst ein, als das Thermometer ca. 250° zeigte, wie an der beginnenden Gasentwicklung zu erkennen war, und wurde bei 280° erst lebhaft. Der Versuch wurde nach $^1/_2$ Stunde unterbrochen, als sich nur noch ganz vereinzelte Gasblasen bildeten, während die Temperatur im Innern des Rohres inzwischen auf 350° gestiegen war. Von 300° an traten schwere weiße Nebel auf, die unkondensiert durch das ganze System bis in das Gasometer gingen, wo sie sich auch erst nach mehreren Stunden niederschlugen.

Die erzeugte Holzkohle war sehr schön im Aussehen, tiefschwarz (Schwarzkohle), hart und klingend. Auf einem rauhen Porzellanteller hinterließ sie einen weichen, schwarzen Strich.

Die Hauptmenge des Destillats befand sich in der ersten Vorlage, während sich in der zweiten nur eine geringe Menge eines stark aromatisch riechenden niedrig siedenden Teeröles abgeschieden hatte. Das Destillat hatte eine eidottergelbe Farbe und enthielt einen ganz fein suspendierten Niederschlag, der aus gefällten Teerteilen bestand. Beim längeren Stehen setzte sich dieser Niederschlag ab und die Farbe des nunmehr klaren Destillates schlug in Rotbraun um. Letztere Eigenschaft war stets zu beobachten, auch wenn das Destillat sofort nach Beendigung des Versuches luftdicht verschlossen wurde. Ebenso werden alle Holzdestillate beim Alkalischmachen dunkelrot bis dunkelbraun.

Analyse:	I.	II.
Angewandte Holzmenge (Rotbuche)	92,12 g	90,47 g
Wassergehalt	15,54 %	12,74 %
Trockensubstanz	77,84 g	78,94 g
Destillat	200 ccm (257)	205 ccm (260)
Gase	6000 ccm (7708)	6000 ccm (7601)
Holzkohle	27,3 g = 35,1 %	24,6 g = 31,08 %
Teer	3,35 g = 4,30 %	3,27 g = 4,14 %
Essigsäure	8,02 g = 10,30 % (4,01 %)	8,34 g = 10,56 % (4,07 %)
Methylalkohol	0,2135 g = 0,27 %	0,2447 g = 0,31 %
Reduz. Substanzen	6,54 g = 8,49 %	6,64 g = 8,41 %
Ketone	0,32 g = 0,41 %	0,28 g = 0,35 %.

Nach diesem Versuch läßt sich folgendes sagen. Durch Destillation des Holzes mittels überhitzten Wasserdampfes erhält man eine gute Kohle. Dabei ist die Ausbeute an Essigsäure fast noch einmal so groß als bei der gewöhnlichen trockenen Destillation, wo sie im günstigsten Falle nur 5—6 % vom Gewicht des Holzes beträgt. Trotz dieser hohen Ausbeute ist das Destillat in bezug auf Essigsäure sehr verdünnt, nämlich nur 4-prozentig gegenüber einem Gehalt von 10 % der gewöhnlichen Holzdestillate. Es ist dies ein Übelstand, der sich aber, wie später gezeigt werden wird (vergl. S. 209 flg.) unter gewissen Umständen vermeiden läßt.

Die Ausbeute an Methylalkohol ist dagegen verhältnismäßig gering. Dies konnte entweder auf die Kleinheit des Versuches oder auf die etwas komplizierte Bestimmungsmethode zurückzuführen sein, indem geringe Verflüchtigungen ziemlich große Fehler hervorrufen. Wahrscheinlicher war jedoch die Annahme, daß die Ausbeute an Methylalkohol auf Kosten der Essigsäure verringert wird, wenn man sich vorstellt, daß die Spaltung der Moleküle durch den überhitzten Wasserdampf in ganz anderer Weise vor sich geht. Die Bildung des Methylalkohols stellt man sich nämlich so vor, daß sie nicht primär erfolgt durch Spaltung von komplizierteren Molekülen mit hohem Kohlenstoffgehalt, sondern erst sekundär durch die Einwirkung von Kohlensäure auf Methan nach folgender Gleichung:

$$CH_4 + CO_2 = CH_3OH + CO.$$

Es müßte sich demnach bei der Holzdestillation mit überhitztem Wasserdampf bedeutend weniger Methan und Kohlensäure bilden als bei der gewöhnlichen trockenen Destillation. Dies sollte der folgende Versuch aufklären.

III. Es wurde genau so verfahren wie bei Versuch I. nur wurde das erzeugte Gas in drei Fraktionen aufgefangen, nämlich von 270°—300°, dann von 300°—375° und schließlich von 375°—460°, wo der Versuch abgebrochen wurde.

Analyse:

Angewandte Holzmenge (Rotbuche)	79,89 g
Wassergehalt	18,65 %
Trockensubstanz	64,99 g
Kohle	14,84 g = 22,83 %
Teer	5,38 g = 8,28 „
Gas	I. 1300, II. 4000, III. 4200, 9500 ccm
Destillat	150 ccm (231)
Methylalkohol	0,22 g = 0,34 %
Essigsäure	5,42 g = 8,34 % (3,61 %)
Reduzierende Substanzen	5,28 g = 8,12 %
Ketone	0,29 g = 0,45 %.

Die Ausbeuten sind praktisch genommen dieselben wie die des vorigen Versuches, nur hat sich mehr Teer und Gas, dagegen weniger Holzkohle infolge der gesteigerten Temperatur gebildet, wie zu erwarten war.

Gasanalyse:

	I.	II.	III.
Kohlenwasserstoffdämpfe	0,0	0,4	0,0
Kohlensäure	5,4	20,0	10,2
Schwere Kohlenwasserstoffe	0,0	0,7	0,4
Sauerstoff	17,6	0,0	0,0
Kohlenoxyd	28,4	54,5	26,0
Methan	0,0	3,3	7,5
Wasserstoff	2,2	2,5	37,4
Stickstoff	46,4	18,6	18,5.

Pettenkofer[1]) fand folgende mittlere Zusammensetzung der Holzgase:

	bis zu 360°	über 360°
Luft	5	0
Kohlensäure	54,5	18—25
Kohlenoxyd	38,8	40—50
Sumpfgas	6,6	8—12
Wasserstoff	—	14—17
Schwere Kohlenwasserstoffe	—	6—7.

Ein Vergleich beider Tabellen berechtigt ohne weiteres zu der Annahme, daß die geringe Ausbeute an Methylalkohol bei der Destillation des Holzes unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf auf die Minderbildung von Kohlensäure und

[1]) Bersch, Verwertung des Holzes, 1893, S. 65.

Methan zurückzuführen ist. Dieser Befund steht im direkten Gegensatz zu den in der Einleitung erwähnten Angaben von Thenius, nach denen sich durch die Anwendung von überhitztem Wasserdampf bei der Holzdestillation eine bedeutend höhere Ausbeute an Methylalkohol erzielen lassen soll.

Es ist indes wahrscheinlich, daß auch die Methylgruppen des Lignins an der Bildung des Methylalkohols direkt beteiligt sind, da solcher aus reiner Zellulose gar nicht entsteht. Vergleicht man die Ausbeuten der aus Holz erhaltenen Produkte mit denen aus reiner Zellulose, so ergibt sich die wichtige Tatsache, daß die inkrustierenden Bestandteile des Holzes stark an der Bildung der Essigsäure beteiligt sind, und die Bildung von Methylalkohol einzig und allein durch sie bedingt ist.

Um zu konstatieren, wie sich die Ausbeuten ändern bei Anwendung der anderen ebenfalls weit verbreiteten Art der Buche, der sogen. Weißbuche (Hornbaum), wurde folgender Versuch unternommen.

IV. Versuchsanordnung und Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei Versuch I, nur wurden diesmal als Destilliergut Stäbchen aus Weißbuche verwendet. Die Temperatur in der Retorte sollte nicht mehr als 350° betragen, indes schoß das Thermometer einmal bis 450° plötzlich hinauf, und verblieb auch daselbst einige Zeit lang trotz sofortigen Ausschaltens beider Öfen. Daraus kann man schließen, daß der Holzdestillationsprozeß mit überhitztem Wasserdampf unter gewissen Bedingungen einen exothermen Verlauf nehmen kann. Es handelt sich dann nicht nur um eine einfache Zerlegung der Holzsubstanz, sondern um eine chemische Reaktion, an der jedenfalls der Wasserdampf beteiligt ist, ohne daß er auf seine Zersetzungstemperatur gebracht zu werden braucht.

Analyse:

Angewandte Holzmenge (Weißbuche)	82,47 g
Wassergehalt	11,65 %
Trockensubstanz	72,86 g
Destillat	125 ccm (171)
Gase	6500 ccm (8921)

Holzkohle	21,08 g =	28,93 %
Teer	3,34 g =	4,58 „
Essigsäure	7,87 g =	10,80 „ (6,30 %)
Methylalkohol	0,29 g =	0,40 „
Reduzierende Substanzen	5,50 g =	7,55 „
Ketone	0,23 g =	0,31 „.

Es zeigte sich also, daß Rotbuche und Weißbuche praktisch dieselben Ausbeuten geben.

Bei allen bisherigen Versuchen wurde die Destillation bei einer Temperatur von 150° begonnen und die Erhitzung während der Versuchsdauer allmählich bis zu einer Maximaltemperatur gesteigert. Es fragte sich nun, wie der Prozeß verläuft, wenn man ihn gleich bei einer höheren Temperatur beginnen läßt, und dann rasch durchführt.

V. Die Versuchsanordnung blieb wiederum dieselbe, nur wurde an Stelle des elektrischen Widerstandsofens der S. 195 erwähnte Gasretortenofen angewandt, da mit diesem das als Retorte dienende eiserne Rohr viel plötzlicher auf eine höhere Temperatur zu bringen war.

Der Apparat wurde fertig zusammengestellt und das Rohr angeheizt, bis die Temperatur in seinem Innern 350° zeigte. Nur die vordere Verschraubung war offen gelassen worden, so daß nach Anstellung des Wasserdampfes das Holz in Form eines mittels dünnen Eisendrahtes zusammengehaltenen Bündels schnell hineingeschoben werden konnte. Darauf wurde das Rohr sofort fest verschraubt. Die Destillation begann augenblicklich, auch traten von Anfang an die dicken, weißen, unkondensierbaren Nebel auf, ebenso setzte die Teerbildung sofort ein. Zur Destillation gelangte wiederum Rotbuche.

Nach ca. 10 Minuten zeigte das Thermometer 425°. Da die Gasentwicklung fast völlig aufgehört hatte, wurde der Versuch an dieser Stelle unterbrochen.

Das Destillat zeigte auch hierbei die charakteristische Gelbfärbung und unterschied sich äußerlich in nichts von dem, welches bei langsamer Destillation erhalten wurde.

Analyse:

Angewandte Holzmenge (Rotbuche)	33,87 g
Wassergehalt	10,55 %
Trockensubstanz	30,30 g

Destillat	115 ccm (380)	
Gase	3500 ccm (11551)	
Holzkohle	7,15 g = 23,60 %	
Teer	2,32 g = 7,66 „	
Essigsäure	2,90 g = 9,57 „	(2,52 %)
Methylalkohol	0,1359 g = 0,44 „	
Reduzierende Substanzen	3,74 g = 12,34 „	
Ketone	0,037 g = 0,12 „.	

Die rasche Verkohlung beeinflußt also in der Hauptsache nur die Ausbeuten an reduzierenden Substanzen, Teer und Gas, indem diese bedeutend größer werden. Selbstverständlich muß die Ausbeute an Holzkohle auf Kosten der genannten Produkte sinken, da das Holz bis zu seiner Erschöpfung durchgekohlt ist. Dies ist sehr wichtig, weil bei der gewöhnlichen trockenen Destillation die Ausbeute an Essigsäure durch schnelle Verkohlung beträchtlich sinkt. Während man also in der Praxis bei der gewöhnlichen Holzdestillation zur Erzielung guter Ausbeuten darauf bedacht sein muß, möglichst langsam zu verkohlen, bietet die Destillation des Holzes unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf die Möglichkeit, schnell zu destillieren, ohne Verluste befürchten zu müssen. Man hat also bei diesem Verfahren den großen Vorteil der Zeitersparnis in der Versuchsdauer, falls man nicht eine ganz spezifische Holzkohle erzeugen will.

VI. Um einen sicheren Beweis des eben Gesagten zu erhalten, wurde der vorige Versuch in ganz derselben Weise wiederholt, nur statt mit Rotbuche mit Weißbuche.

Analyse:

Angewandte Holzmenge (Weißbuche)	33,22 g	
Wassergehalt	13,38 %	
Trockensubstanz	28,77 g	
Destillat	62 ccm (115)	
Gase	3250 ccm (8852)	
Holzkohle	6,56 g = 22,80 %	
Teer	2,02 g = 7,02 „	
Essigsäure	2,97 g = 10,32 „	(4,79 %)
Methylalkohol	0,144 g = 0,50 „	
Reduzierende Substanzen	3,03 g = 10,52 „	
Ketone	0,158 g = 0,55 „.	

Dieser Versuch bestätigt nochmals die Tatsache, daß bei rascher Verkohlung die Ausbeute an reduzierenden Substanzen,

Gas und Teer steigt, die Ausbeute an Essigsäure dagegen nicht beeinträchtigt wird.

Bei der Destillation des Holzes unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf fallen die Destillate in Bezug auf die in ihnen enthaltenen wertvollen Produkte naturgemäß viel verdünnter aus als bei der gewöhnlichen trockenen Destillation, obgleich die absolute Ausbeute an Essigsäure bedeutend höher ist. Das ist auch der Hauptgrund, weswegen vorliegendes Verfahren der Holzdestillation von den meisten Fachleuten verworfen wird, da das Eindampfen der wäßrigen Destillate zuviel Brennmaterial erfordern würde. Dieser Übelstand wird durch die bis jetzt angestellten Versuche, bei denen die Destillate in bezug auf Essigsäure nur 3- bis höchstens 6-prozentig sind, während die Destillate der gewöhnlichen trockenen Destillation allgemein als 10-prozentig angegeben werden, vollkommen bestätigt.

Da die Verdünnung der Destillate durch den in die Retorte geschickten Wasserdampf, der sich in dem Destillate kondensiert wieder vorfindet, hervorgerufen wird, so galt es, Mittel und Wege zu finden, um das sich kondensierende Wasser von vornherein so viel wie möglich vom Destillat zu trennen. Dazu bietet die fraktionierte Destillation die Hand unter Beschränkung der Wasserdampfzufuhr auf ein Minimum.

Es mußte also zunächst einmal festgestellt werden, bei welcher Temperatur die Destillation des Holzes unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf beginnt, und zweitens, zwischen welchen Temperaturen die wertvollen Produkte übergehen. Stehen diese Punkte fest, so hat man nur nötig, an den beiden Temperaturgrenzen die zur Aufnahme der Kondensate bestimmten Gefäße zu wechseln, um unnütze Verdünnungen auszuschalten.

VII. Dieser Versuch sollte dazu dienen, um die Temperatur zu finden, bei welcher die Zersetzung des Holzes beginnt. Auch zu diesem Zwecke blieb die Versuchsanordnung dieselbe, als Heizquelle wurde jedoch wieder der elektrische Widerstandsofen benutzt, da sich mit diesem die Temperatur im Rohre sehr gut in engen Grenzen regulieren ließ.

Nachdem das Rohr mit gespaltener Rotbuche gefüllt

worden war und das in dieses eingesetzte Thermometer nach Einschalten der Öfen 140° zeigte, wurde Wasserdampf von 140° aus dem Autoklaven eintreten gelassen. Die Temperatur wurde sodann ganz allmählich gesteigert, bis sie im Laufe einer Stunde 200° erreicht hatte. Hier wurde der Versuch abgebrochen. Eine Gasentwickelung hatte gar nicht stattgefunden.

Das erhaltene Destillat war fast farblos und seine Untersuchung ergab, daß es fast lediglich aus Wasser bestand. Es hatte einen dem frischen Holz eigentümlichen Geruch angenommen, da es die in Wasser löslichen bzw. mit Wasserdampf flüchtigen Extraktivstoffe des Holzes enthielt.

Nach Öffnen des Rohres zeigte sich, wie zu erwarten war, daß sich das Holz durch diese Behandlungsweise äußerlich gar nicht verändert hatte. Durch den Verlust an Extraktivstoffen und an hygroskopischem Wasser war es bedeutend leichter geworden.

Das Gewicht des Holzes betrug:
vor dem Versuch:

75,68 g mit 11,17 % Wasser = 67,23 g Trockensubstanz,

nach dem Versuch:

68,77 g mit 2,57 % Wasser = 67,00 g Trockensubstanz.

Dieser Versuch zeigt also, daß die Destillation des Holzes unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf erst bei einer Temperatur, die über 200° liegt, beginnt, während nach Gillot[1]) die Zersetzungstemperatur des Holzes zwischen 102° und 118° liegt, nach Violette[2]) bei 150° und nach Jüptner[3]) bei 200°. Diese Befunde sind jedenfalls lediglich auf eine mehr oder weniger ungleichmäßige Erhitzung, bzw. auf Überhitzung an einzelnen Stellen der Retorte bei den Versuchen der genannten Verfasser zurückzuführen.

Das Holz verliert durch die Behandlung mit überhitztem Dampf sein mechanisch gebundenes Wasser und kann auf diese Weise getrocknet werden, ein Verfahren, das für die Praxis kaum Wert besitzt, da es sich durch den Aufwand an Heiz-

[1]) Bersch, Verwertung des Holzes. 1893, S. 66.
[2]) Dinglers Polyt. Journal 123, S. 141.
[3]) Jüptner, Chem. Technologie der Energien, I. Bd., 1905, S. 159.

material jedenfalls unökonomisch gestalten würde. Das Trocknen des frisch gefällten Holzes durch längeres Lagern wird stets das billigste Verfahren bleiben, wenn man nicht gerade Wärme z. B. in Form von Abdampf oder dergl. zur Verfügung hat, so daß die immerhin großen Kosten, die der ausgedehnte Lagerplatz einer Holzdestillationsanlage verursacht, nicht überschritten werden.

VIII. Da der vorige Versuch nicht zum Ziele geführt hatte, wurde er wiederholt, die Temperatur jedoch über 200° hinaus langsam gesteigert. Als das Thermometer 240° zeigte, setzte Gasentwicklung ein und das bisher farblos übergehende Destillat färbte sich gelb. Dies war zweifelsohne der Punkt, wo die Zersetzung des Holzes begann. Es wurde weiter destilliert bis zu einer Maximaltemperatur von 270°, und der Versuch so lange hier gehalten, bis die Gasentwicklung fast vollkommen aufgehört hatte.

Die schweren weißen Nebel, die bei mit höheren Temperaturen vorgenommenen Destillationen stets zu beobachten sind, traten nicht auf, ebenso war im Destillat kein Teer vorhanden. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich jedoch, daß sich wohl etwas Teer gebildet hatte, dieser aber vollständig im Rohr zurückgeblieben war.

Die erzeugte Holzkohle war als Rotkohle zu bezeichnen und zeigte noch vollkommen die Holzstruktur. Es war deutlich zu erkennen, daß die Verkohlung bei weitem noch nicht ihren Endpunkt erreicht hatte.

Analyse:

Angewandte Holzmenge (Rotbuche)	79,13 g
Wassergehalt	10,08 %
Trockensubstanz	71,15 g
Destillat	190 ccm (267)
Gase	3500 ccm (4919)
Holzkohle	35,9 g = 50,46 %
Teer	1,24 g = 1,74 „
Essigsäure	6,10 g = 8,50 „
Methylalkohol	0,24 g = 0,34 „
Reduzierende Substanzen	4,16 g = 5,85 „
Ketone	0,29 g = 0,41 „.

Die Zersetzung des Holzes beginnt also bei der Destillation mittels überhitzten Wasserdampfes in obiger Versuchsanordnung bei 240°, also bedeutend höher, als nach den Befunden der früher erwähnten Verfasser.

Eine Maximaltemperatur von 270° reichte hingegen noch nicht aus, um die größtmöglichen Ausbeuten zu erhalten.

IX. Es galt daher, die Temperaturgrenze nach oben hin, bei der die technisch verwertbaren Produkte sämtlich überdestilliert sind, zu ermitteln. Es wurde daher ein Schritt weiter getan, und bis zu einem Maximum von 300° destilliert. Einmal stieg das Thermometer jedoch plötzlich bis gegen 400° und verblieb auch daselbst trotz sofortigen Ausschaltens beider Öfen kürzere Zeit. Dieser unvorhergesehene Zwischenfall, der wie schon früher erwähnt, die Folge eines exothermen Vorganges ist, hatte indes keine nachteiligen Folgen auf den Destillationsverlauf. Dieser Vorgang zeigte sich besonders deutlich bei den später zu beschreibenden Großversuchen. Nachdem die Temperatur wieder auf 300° gesunken war, wurde noch so lange weiter destilliert, bis die Gasentwicklung fast gänzlich aufhörte.

Die Zuleitung des Wasserdampfes wurde dabei auf ein Mindestmaß beschränkt und die Vorlage bei 240°, wo die eigentliche Destillation eben einsetzte, gewechselt.

Analyse der Fraktion von 240°—300°:

Angewandte Holzmenge (Rotbuche)	68,10 g
Wassergehalt	9,25 %
Trockensubstanz	61,80 g
Destillat	70 ccm (112)
Gase	5500 ccm (8900)
Holzkohle	18,9 g = 30,58 %
Teer	3,0 g = 4,85 „
Essigsäure	6,10 g = 9,87 „ (8,71 %)
Methylalkohol	0,25 g = 0,41 „
Reduzierende Substanzen	8,44 g = 12,39 „
Ketone	0,342 g = 0,55 „.

Die Fraktion, welche von 240°—300° übergeht, enthält demnach alle technisch wertvollen Produkte, indem die Ausbeuten denen der früheren Versuche, die bei bedeutend höheren Temperaturen durchgeführt wurden, vollkommen gleichen.

Würde man die Holzkohle noch weiter einer höheren Temperatur aussetzen, so würde diese bis zu ihrer völligen Erschöpfung durchgekohlt, wobei aber nur eine merkliche Steigerung der Gas- und Teerausbeute erzielt werden könnte.

Ferner ist bei diesem Versuch bemerkenswert, daß der erhaltene Rohholzessig in bezug auf reine Essigsäure 8,7-prozentig ist, also dem bei der gewöhnlichen Destillation gewonnenen kaum mehr nachsteht.

Nachdem in den bisherigen Versuchen die Erfahrungen gewonnen worden waren, die geeignet erschienen, die Destillation des Holzes mit überhitztem Wasserdampf rationell zu gestalten, wurde folgender Versuch auf Grund dieser vorgenommen.

X. Das Rohr wurde mit Rotbuchenholz beschickt, angeheizt und schrittweise bis auf Rotglut gebracht. Dabei wurde verhältnismäßig schnell destilliert, d. h. der Versuch wurde bei keinem bestimmten Punkt länger aufgehalten. Nach ca. $^5/_4$ Stunde wurde der Versuch abgebrochen, nachdem man sicher sein konnte, daß das Holz vollkommen durchgekohlt war.

Das Destillat wurde in drei Fraktionen aufgefangen, nämlich in einem Vorlauf, der bis 240°, also bis zur eben beginnenden Zersetzung des Holzes überging, einem Mittellauf, der sich zwischen 240° und 300° bildete und alle wertvollen Produkte enthalten müßte, und einem Nachlauf. Letzterer enthielt alles, was über 300° bis zur Beendigung des Versuches abdestilliert war.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Der Vorlauf (20 ccm) reagierte auf Lackmus zwar schon sauer, enthielt aber keine merklichen Mengen von Essigsäure. Der Mittellauf (60 ccm) enthielt die Hauptmenge an Essigsäure, nämlich 8,44% von der angewandten Holzmenge als Trockensubstanz. Der Nachlauf (200 ccm) enthielt ebenfalls noch etwas Essigsäure, aber nur 0,6% vom Gewicht des Holzes und etwas Teer.

Gesamtanalyse:

Angewandte Holzmenge (Rotbuche)	66,23 g
Wassergehalt	9,23 %

Trockensubstanz		59,92 g	
Gase		1400 ccm (2336)	
Holzkohle		11,55 g = 19,28 %.	
	Vorlauf:	Mittellauf:	Nachlauf:
Destillat	20 ccm	60 ccm	200 ccm
Teer	—	4,5 g = 7,51 %.	
Essigsäure	Spur	5,06 g = 8,44 % (8,43 %)	0,36 g = 0,60 %
Methylalkohol	—	0,2457 g = 0,41 „	—
Reduzierende Subst.	—	8,43 g = 14,07 „	—
Ketone	—	0,22 g = 0,36 „	—

Der Versuch entspricht den gestellten Anforderungen, beweist also, daß es möglich ist, die Destillation des Holzes unter Anwendung von überhitzten Wasserdampf, soweit man vorläufig nach diesen kleinen, exakt durchführbaren Laboratoriumsversuchen urteilen kann, rationell zu gestalten.

Versuche über die Oxydierbarkeit der reduzierenden Substanzen.

Von Anfang an hatten wir den in ziemlich großen Mengen auftretenden reduzierenden Substanzen großen Wert beigelegt. Wir glaubten nämlich die Ausbeute an Essigsäure dadurch noch mehr vergrößern zu können, daß der den größten Teil der reduzierenden Substanzen ausmachende Acetaldehyd dafür nutzbar gemacht werden könnte. Denn wenn es gelänge, diesen auf irgend eine Weise zu oxydieren, so würde damit eine neue Menge Essigsäure gewonnen werden können. Um dies festzustellen, unternahmen wir folgenden Versuch.

XI. Von dem Gedanken ausgehend, daß Luft das einfachste und billigste Oxydationsmittel sei, wurde ein Versuch unter Einleiten von dieser in die Retorte durchgeführt mit besonderer Rücksicht auf die Explosionsgefahr. Es zeigte sich jedoch, daß diese sehr minimal war, da nur im Anfang und gegen Ende des Versuches ein etwas explosives Gasgemisch auftrat, während im übrigen das erzeugte Gas vollkommen ruhig abbrannte. Bei der Holzdestillation mit überhitztem Wasserdampf ohne Einleiten von Luft ist eine Explosionsgefahr vollkommen ausgeschlossen, wenn man die kleine Sicherheitsmaßregel anwendet, durch die bereits mit Holz beschickte Retorte einmal Wasserdampf hindurchzublasen, ehe das Holz

auf seiner Zersetzungstemperatur angelangt ist, so daß alle Luft aus dem System verdrängt wird. Denn an und für sich entsteht bei der Destillation kein explosives Gasgemenge.

Für die Einführung der Luft wurde in die in der Mitte des Rohres befindliche Öffnung, die bisher zur Aufnahme des Thermometers diente, ein Glasrohr mit Asbest-Wasserglaskitt luftdicht eingesetzt. Dieses besaß unten eine rechtwinklig umgebogene Spitze, welche nach dem vorderen Teil des Rohres, wohin das Holz zu liegen kam, gerichtet war. Im übrigen wurde der Versuch genau nach denselben Prinzipien wie früher durchgeführt. Zur selbigen Zeit, wo der Wasserdampf eingelassen wurde, wurde durch das Glasrohr auch ein mäßiger mittels eines Wasserstrahlgebläses erzeugter Luftstrom eingeblasen, dessen Gang bzw. Stärke in einer vorgeschalteten mit Wasser gefüllten Waschflasche zu beobachten war. In 45 Sekunden strömte ca. 1 Ltr. Luft ein.

Analyse:

Angewandte Holzmenge (Rotbuche)	67,80 g
Wassergehalt	8,89 %
Trockensubstanz	61,77 g
Destillat	130 ccm (210)
Gase	—
Holzkohle	12,11 g = 19,60 %
Teer	2,61 g = 4,24 „
Essigsäure	5,89 g = 9,54 „ (4,53 %)
Methylalkohol	0,28 g = 0,45 „
Reduzierende Substanzen	3,24 g = 5,24 „
Ketone	0,29 g = 0,47 „.

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, schlugen die gehegten Erwartungen vollkommen fehl. Die reduzierenden Substanzen hatten zwar in ihrer Menge abgenommen, wodurch sich aber nicht die Ausbeute an Essigsäure vergrößerte.

Es lag der Gedanke nahe, daß die Oxydation der reduzierenden Substanzen durch Einblasen von Luft deshalb nicht erreicht werden konnte, weil letztere vorher zur Verbrennung des Kohlenstoffs verbraucht wurde, worauf auch die verhältnismäßig niedrige Kohleausbeute schließen läßt. Es wurde daher der Versuch folgendermaßen abgeändert.

XII. Durch die in der Mitte des Destillationsrohres befindliche Öffnung wurde ein rechtwinklig umgebogenes Messingrohr luftdicht eingesetzt, dessen Mündung bis in den Luftkühler reichte. Damit wurde einerseits erreicht, daß die eingeblasene Luft nicht in die Verkohlungszone treten nnd dort vor Verrichtung ihres eigentlichen Zweckes zur Verbrennung verbraucht werden konnte, andrerseits bot diese Einrichtung zugleich den Vorteil, die Luft vorwärmen zu können, da das Eintrittsrohr der Temperatur der Verkohlungszone ausgesetzt war. Das erhaltene Destillat zeigte insofern gegen früher ein anderes Aussehen, als es feste, ausgeschiedene Produkte enthielt, die hellgelb aussahen und in Alkohol löslich waren.

Analyse:

Angewandte Holzmenge (Rotbuche)	78,91 g
Wassergehalt	7,21 %
Trockensubstanz	73,22 g
Destillat	200 ccm (273)
Gase	—
Holzkohle	16,55 g = 22,60 %
Teer	4,36 g = 5,95 „
Essigsäure	3,89 g = 5,37 „ (2,69 %)
Methylalkohol	0,19 g = 0,27 „
Reduzierende Substanzen	4,54 g = 6,20 „
Ketone	0,31 g = 0,42 „.

Das im Anfang und gegen Ende des Prozesses erzeugte Gas war bei diesem Versuch ziemlich stark explosiv, während das in der Mitte des Destillationsvorganges sich bildende Gas ganz ruhig mit blauer Flamme abbrannte und folgende mittlere Zusammensetzung aufwies.

Kohlenwasserstoffdämpfe	0,0
Kohlensäure	12,0
Schwere Kohlenwasserstoffe	0,2
Sauerstoff	12,8
Kohlenoxyd	12,4
Methan	1,8
Wasserstoff	4,1
Stickstoff	46,7.

Auch auf diese Weise wurde also etwa die Hälfte der reduzierenden Substanzen wohl oxydiert, aber nicht, wie erwartet wurde, zu Säuren, sondern in einem ganz anderen un-

bekannten Sinne. Außerdem zeitigte diese Versuchsabänderung eine bedeutende Verschlechterung der Essigsäureausbeute, so daß sie als direkt unzweckmäßig zu bezeichnen ist. Wie ich erst nachträglich erfuhr, ist das Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, durch Einleiten von erwärmter Luft in die Dämpfe der abziehenden Destillationsprodukte eine größere Essigsäureausbeute erzielen zu können, von Schmidt in dem D. R. P. 89120 niedergelegt.

Überhaupt scheint die Oxydation der Aldehyde im Holzessig durch Luft ziemlich träge vor sich zu gehen, wie folgende beide Versuche beweisen. Es wurden einmal 50 ccm Rohholzessig von einem Versuch, bei welchem aus 66,87 g Holz (Trockensubstanz) 5,36 g = 8,0% Essigsäure und 5,05 = 7,55% reduzierende Substanzen entstanden waren, am Rückflußkühler unter Einleiten eines mäßigen Luftstromes $^1/_2$ Stunde lang gelinde zum Sieden erhitzt und ein andermal dieselbe Menge eine volle Stunde lang. Im ersten Falle stieg die Essigsäureausbeute auf 5,71 g = 8,54%, im zweiten Falle auf 5,74 g = 8,62%, also nur um 0,5 bzw. 0,6%.

Vollständig gelang hingegen die Oxydation der reduzierenden Substanzen mit Wasserstoffsuperoxyd. Es wurden zu diesem Zwecke 10 ccm Rohholzessig mit 15 ccm 15-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, darauf einige ccm verdünnte Schwefelsäure zugegeben und die flüchtigen Säuren in bekannter Weise mit Wasserdampf abgetrieben. Es wurden nicht weniger als 12,61 g = 18,86% Essigsäure gefunden. Dieses Resultat stimmt sehr gut mit folgender Berechnung überein.

Nimmt man an, daß die 5,05 g reduzierende Substanzen nur aus Acetaldehyd beständen, so müßten sich nach deren Oxydation 6,89 g Essigsäure mehr in dem Holzessig vorfinden, in Wirklichkeit aber fanden sich 7,25 g.

Man kann daraus schließen, daß die im Rohholzessig in ziemlichen Mengen vorhandenen reduzierenden Substanzen größtenteils aus Aldehyden bestehen und zwar in der Hauptsache aus Acetaldehyd und daß sich diese Aldehyde mit Wasserstoffsuperoxyd quantitativ in die entsprechenden Säuren überführen lassen. Formaldehyd scheint sich nur ganz wenig bei dem Holzverkohlungsprozeß zu bilden, da die nach der Oxydation des Holzessigs mit Wasserdampf übergetriebenen

Säuren eine ammoniakalische Silbernitratlösung beim Kochen nur ganz minimal reduzieren.

Es ist jedenfalls hiermit ein neuer Ausblick gegeben, die Essigsäureausbeute um mehr als das doppelte erhöhen zu können, nur müßten eingehendere Versuche noch dartun, welches für die Praxis das beste und zugleich billigste Oxydationsmittel, und in welcher Weise es am vorteilhaftesten anzuwenden sei, ob man z. B. die aus der Retorte abziehenden Dämpfe direkt durch das Oxydationsmittel hindurchleiten oder ob man sie erst nachträglich damit behandeln soll usw. Vielleicht tut es schon der Sauerstoff der Luft, aber unter Anwendung eines Kontaktkörpers bezw. Übertragungskatalysators.

Versuche im Großen.

Da das Verfahren der Holzdestillation unter Anwendung von überhitzten Wasserdampf nach den bisher gemachten Erfahrungen recht aussichtsreich zu sein schien, versuchten wir die kleinen Laboratoriumsversuche einmal in einem etwas größeren Maßstabe auszuführen. Wir bauten zu diesem Zwecke eine kleine technische Versuchsanlage. Wie aus der Zeichnung (Fig. 4, Längsschnitt, S. 220) ersichtlich, bestand diese in der Hauptsache aus drei Teilen, nämlich dem Überhitzer nebst dem Verdampfer, der Retorte und der Kühlvorrichtung. Da zur Erzeugung des Wasserdampfes kein Dampfkessel zur Verfügung stand und die Beschaffung eines solchen mit großen Schwierigkeiten verbunden gewesen wäre, wurde folgender Ausweg gefunden. Als Verdampfungskörper einfachster Art diente ein Muffenrohr von 64 mm lichter Weite, welches in einer schlangenförmigen Windung (s. Fig. 5, Grundriß, S. 221) über einer Feuerung gelagert war. An dieses war einerseits mittels eines Syphonrohres direkt die Wasserleitung angeschlossen, andrerseits eine ca. 24 m lange Schlange von Perkinsrohr, die als Überhitzer diente. Der Verdampfer besaß außerdem an dem aus der Ofenwandung hervorragenden Ende einen Kontrollhahn, der die Beobachtung und Niveaueinstellung des jeweiligen Wasserstandes in dem Rohre gestattete. Die Verbindung des Überhitzers mit der Retorte wurde durch ein Rohr hergestellt,

das gleichzeitig in einem angesetzten Stutzen ein Pyrometer[1]) beherbergte, sowie mit einem ganz aus Schmiedeeisen hergestellten Dampf-Absperrventil versehen war. Letzteres stellte eine Art Dreiweghahn dar und war so konstruiert, daß man den erzeugten Dampf entweder ganz oder nur teilweise von der Retorte absperren konnte. Geschah dies, so entwich der Dampf ohne weitere Vorkehrungen durch ein Rohr in den Schornstein und es konnte auf diese Weise kein Überdruck, der leicht zu Explosionen führen konnte, entstehen.

Die Retorte selbst bestand aus zwei ineinander geschobenen Zylindern (s. auch Fig. 6, Querschnitt S. 221), ebenfalls aus bestem Schmiedeeisen, von denen der innere zur Aufnahme des Destilliergutes diente. Ein Vorzug der schmiedeeisernen Retorten vor den gußeisernen ist der, daß sie nicht springen und weniger kosten. Außerdem ist ihre Lebensdauer bei der Verwendung von überhitztem Dampf eine bedeutend längere. Der vordere Boden der Retorte, der aus dem Ofen hervorragte, war unter Zuhilfenahme eines Dichtungsringes aus „Plumbagoleupolith“ luftdicht anschraubbar. Er trug ein Pyrometer sowie ein Manometer zur Messung des in der Retorte herrschenden Druckes. Der innere Zylinder war nach vorn offen und hatte zwei Ansatzrohre, die durch den äußeren hindurch ins Freie führten und von denen das obere[2]) zum Abzug der entstehenden Gase und Dämpfe, das untere zum Ablauf des Teers dienen sollte.

Der Ofen war in zwei Teile geteilt, einen schachtförmigen, der die Erhitzung des Überhitzers und des Verdampfers zu besorgen hatte, und einen mehr länglichen, dessen Feuerzüge, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, die Retorte von allen

---

[1]) Die Pyrometer (ein Kupferpyrometer bis 800°, sowie zwei Glaspyrometer mit CO_2-Füllung bis 550°) wurden von der Firma H. Neuman, Wloclawek (Russisch Polen), freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle nochmals unsern verbindlichsten Dank aussprechen.

[2]) Das obere Abzugsrohr hätte zweckmäßiger auf dem kürzesten Weg ins Freie führen sollen; dies war aber infolge der erst allmählich erfolgten Umgestaltung der Anlage nicht möglich.

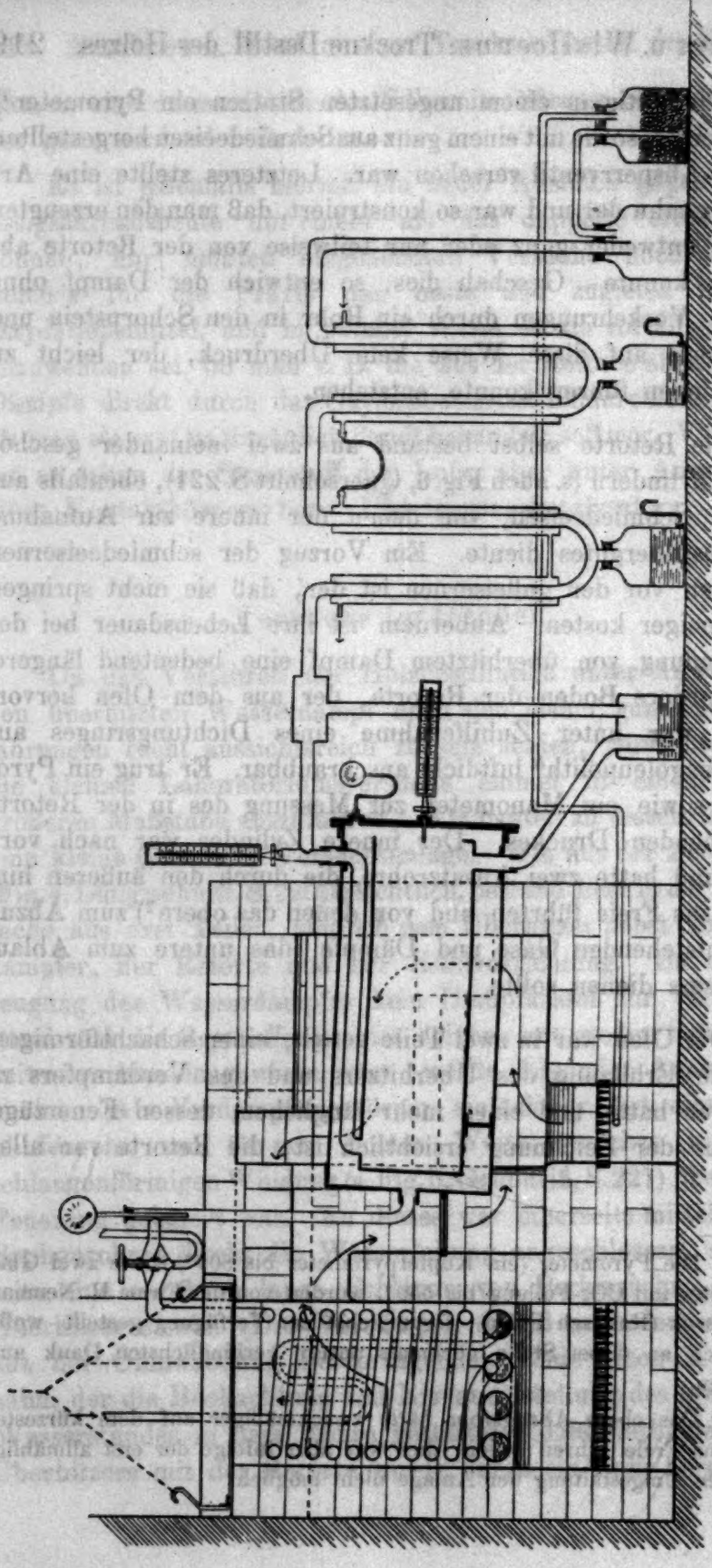


Fig. 4.

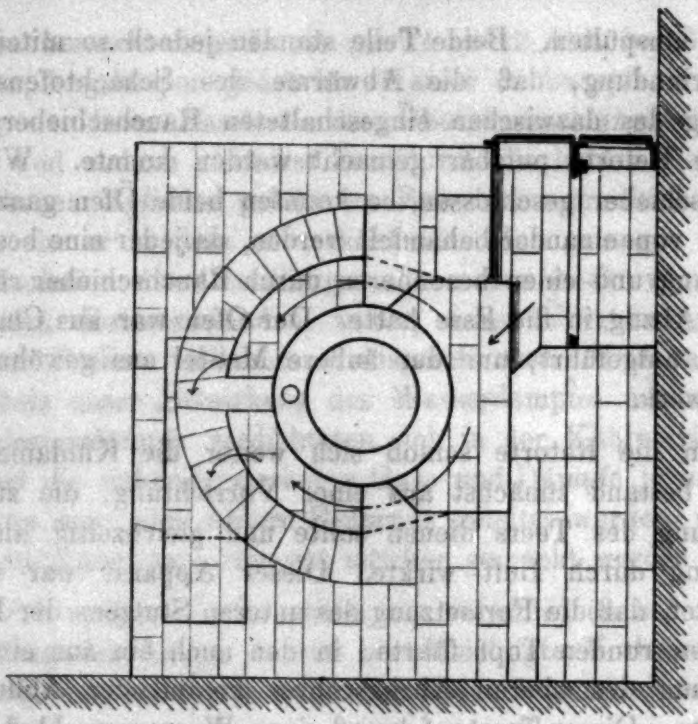


Fig. 6.

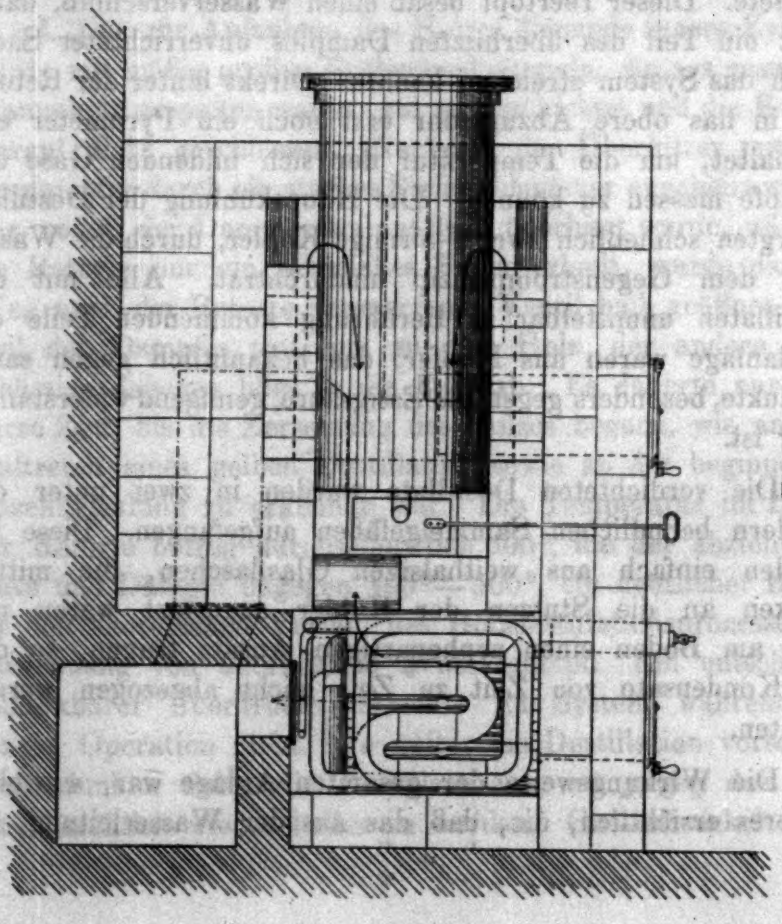


Fig. 5.

Seiten umspülten. Beide Teile standen jedoch so miteinander in Verbindung, daß die Abwärme des Schachtofens nach Öffnung des dazwischen eingeschalteten Rauchschiebers noch für die Retorte nutzbar gemacht werden konnte. War der Rauchschieber geschlossen, so konnten beide Öfen ganz unabhängig von einander behandelt werden, da jeder eine besondere Feuerung und einen besonderen durch Rauchschieber regulierbaren Abzug in die Esse hatte. Der Ofen war aus Chamotteziegeln aufgeführt, nur der äußere Mantel aus gewöhnlichem Ziegelwerk.

An die Retorte schloß sich weiter die Kühlanlage an. Diese bestand zunächst aus einer Vorrichtung, die zur Abscheidung des Teers dienen sollte und gleichzeitig als erste Kühlung durch Luft wirkte. Dieser Apparat war so eingerichtet, daß die Fortsetzung des unteren Stutzens der Retorte in einen runden Topf führte, in den auch ein aus einer Erweiterung des oberen Abzugsrohres kommender Abfluß einmündete. Dieser Teertopf besaß einen Wasserverschluß, damit nicht ein Teil des überhitzten Dampfes unverrichteter Sache durch das System streichen konnte. Direkt hinter der Retorte war in das obere Abzugsrohr erst noch ein Pyrometer eingeschaltet, um die Temperatur der sich bildenden Gase und Dämpfe messen zu können. Die Hauptkühlung der Destillate besorgten schließlich zwei U-förmige Kühler, durch die Wasser nach dem Gegenstromprinzip hindurchtrat. Alle mit den Destillaten unmittelbar in Berührung kommenden Teile der Kühlanlage waren aus Kupfer, das bekanntlich gegen saure Produkte, besonders gegen die Essigsäure, genügend widerstandsfähig ist.

Die verdichteten Destillate wurden in zwei unter den Kühlern befindlichen Sammelgefäßen aufgefangen. Diese bestanden einfach aus weithalsigen Glasflaschen, die mittels Korken an die Stutzen der Kühler angesetzt waren und nahe am Boden einen syphonartigen Ansatz trugen, so daß die Kondensate von Zeit zu Zeit leicht abgezogen werden konnten.

Die Wirkungsweise der gesamten Anlage war, wie ohne weiteres ersichtlich, die, daß das aus der Wasserleitung, die

nebenbei bemerkt einen Druck von 11 bis 12 Atm. besaß, in den Verdampfungskörper gedrückte Wasser in Dampf verwandelt wurde, der beim Passieren der Überhitzerschlange überhitzt wurde und sodann zunächst den durch die beiden ineinander geschobenen Zylinder gebildeten Zwischenraum durchströmen mußte, ehe er zu dem zu verkohlenden Holz gelangte. Durch diese Isolation des Destilliergutes von den direkt vom Feuer umspülten Retortenwänden waren sicher Überhitzungen an einzelnen Stellen vollkommen ausgeschlossen. Die dann aus dem Holz unter Mitwirkung des Wasserdampfes entstandenen Rohholzessigdämpfe verdichteten sich in der Kühlvorrichtung, während die unkondensierbaren Gase und Dämpfe je nachdem unter die eine oder andere Feuerung geleitet wurden, wo ihre Verbrennungswärme sehr gut nutzbar gemacht werden konnte.

Nach einigen Vorversuchen, die verschiedene bei der Beschreibung der Anlage bereits berücksichtigte Verbesserungen zur Folge hatten, wurde folgender Versuch unternommen.

I. Der zur Aufnahme des Holzes dienende innere Zylinder wurde mit mäßig großen Rotbuchenknüppeln, die aus gesundem Stammholz gespalten waren, gut ausgeschichtet und die Retorte hierauf dicht geschlossen. Nachdem der Überhitzer mit dem Verdampfer durch ein starkes Steinkohlenfeuer angeheizt worden war, sodaß der Dampf etwa auf 200° überhitzt wurde, während die Retorte nur ein schwaches Feuer erhielt, wurde das den Weg nach der Retorte versperrende Ventil halb geöffnet. Ein Teil des Dampfes trat nun zu dem Holz, der andere überschüssige dagegen blies in die Esse ab. Es dauerte nur ganz kurze Zeit, bis die Zersetzung des Holzes begann, wie an dem Auftreten eines gelben Destillates, sowie an der beginnenden Gasentwicklung zu erkennen war. Die Temperatur im Innern der Retorte betrug durchschnittlich 300°, die der abziehenden Gase und Dämpfe dagegen 400°—500°, ein deutlicher Beweis für den exothermen Verlauf des Holzdestillationsprozesses bei Anwendung von überhitztem Wasserdampf. Ein entschieden bemerkbarer Überdruck herrschte im System während der ganzen Operation nicht. Je weiter die Destillation vorschritt, desto dunkler fielen die Destillate aus, um gegen das Ende hin allmählich wieder heller zu werden. Gas entwickelte sich

in ziemlichen Mengen und brannte ruhig mit schöner blauer, meist nur ganz schwach leuchtender Flamme ab. Es wurden vier Proben davon entnommen, die erste im Anfange des Versuchs, zwei weitere in der Mitte, und eine vierte gegen Ende. Ebenso wurde das Destillat aus dem Sammelgefäß unter dem ersten Kühler in vier annähernd gleichgroßen Portionen abgezapft. Bei dem zweiten Sammelgefäß war dies unnötig, da sich in diesem im Ganzen nur 1,5 Liter Rohholzessig kondensiert hatte. Nach Öffnen des Teertopfes zeigte sich, daß dieser den an ihn gestellten Anforderungen nicht im geringsten genügt hatte. Der gesamte Teer war mit den Dämpfen fortgerissen worden und hatte sich erst mit den wäßrigen Destillaten zusammen kondensiert, was ja schließlich bei der verhältnismäßig hohen Temperatur der abziehenden Produkte nicht zu verwundern war. Der ganze Prozeß dauerte vom Beginn der eigentlichen Destillation an bis zu dem Punkte, wo die Gasentwicklung nur noch ganz schwach war, etwa 3 Stunden lang. Die nach dem völligen Erkalten der Retorte gezogenen Holzkohlen ließen erkennen, daß die Verkohlung noch nicht ihren völligen Abschluß erreicht hatte. Das Holz, welches im hinteren Teile der Retorte (im Sinne des Dampfstromes) lag, war am weitesten durchgekohlt. Die Scheite waren in kleinere Stücke zerfallen und lieferten eine tiefschwarze, stark klingende Holzkohle. Das weiter nach vorn liegende Holz hatte dagegen vollkommen seine Form bewahrt, und zeigte noch deutlich die ursprüngliche Holzstruktur. Im übrigen schien die erzeugte Holzkohle jedoch für viele Zwecke sehr geeignet zu sein:

Angewandte Holzmenge (Rotbuche)	15800 g
Wassergehalt	28,5 %
Trockensubstanz	11300 g
Holzkohle	4050 g = 35,9 %
Teer	413 g = 3,7 „ .

Analyse des Rohholzessigs.

		Essigsäure	Methylalkohol	Reduz. Substanzen	Ketone
Kondensate aus dem ersten Sammelgefäß	I 4450 ccm	129,45 g	6,23 g	151,30 g	6,68 g
	II 4420 „	141,44 g	7,96 g	91,49 g	6,63 g
	III 5570 „	45,12 g	5,01 g	28,96 g	3,90 g
	IV 3900 „	15,60 g	0,82 g	8,19 g	1,72 g
Kondensat aus dem 2ten Sammelgefäß	1500 „	39,00 g	6,45 g	12,75 g	3,30 g
Kondens. aus dem Teertopf (einschl. Sperrwasser)	800 „	6,40 g	0,25 g	5,20 g	Spur
	20640 ccm (182)	377,01 g = 3,34% (1,8%)	26,72 g = 0,24%	297,89 g = 2,64%	22,23 g = 0,19%

Analyse der Gasproben.

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenwasserstoffdämpfe	0,8	1,0	0,6	0,8
Kohlensäure	19,5	21,6	27,9	14,8
Schwere Kohlenwasserstoffe	1,0	1,0	0,8	0,4
Kohlenoxyd	31,6	29,8	17,3	23,3
Sauerstoff	—	—	—	—
Methan	15,4	14,8	8,3	9,3
Wasserstoff	21,4	29,4	40,9	47,6
Stickstoff	10,3	2,4	4,2	3,8

Es zeigte sich also, daß die Ausbeuten bei diesem Großversuche wider Erwarten niedrig ausgefallen waren. Dies kann mehrere Gründe haben. Erstens wäre es möglich, daß die ganze Konstruktion der Anlage den Versuchen im Kleinen nicht genügend analog ist, zweitens aber liegt die Annahme nahe, daß der Prozeß im größeren Maßstabe ausgeführt ganz anders verläuft, wofür es ja in der chemischen Technik genügend Beispiele gibt. Besonders befremdend ist die niedrige Ausbeute an reduzierenden Substanzen, obwohl der Versuch in einer stark reduzierend wirkenden Atmosphäre vor sich ging, wie aus dem ziemlich hohen Prozentsatz der Gase an Wasser-

stoff hervorgeht. Es war daher angezeigt, diesen Versuch mit einigen Abänderungen zu wiederholen.

II. Um ganz sicher zu gehen, daß durch die sehr rasch abziehenden Gase und Nebel keine wertvollen Destillationsprodukte mit fortgerissen würden, wurden an die beiden U-Rohrkühler noch ein großer Glaskühler, sowie fünf Flaschen nach Art des Salzsäuretourills angeschaltet, von denen die letzte mit großen „bayrischen" Glasperlen gefüllt war, um die Gase in ihrem Lauf nochmals aufzuhalten und den Nebelmassen eine große Oberfläche zur Kondensation zu bieten. Ferner wurde bei diesem Versuch der Wasserdampf bedeutend höher überhitzt, indem der durch die Überhitzerschlange gebildete Schacht bis oben abwechselnd mit einer Koks- und Holzschicht gefüllt wurde, sodaß die Rohre stark glühten, während unter der Retorte diesmal nur ein ganz schwaches Feuer unterhalten wurde. Der überhitzte Wasserdampf besaß durchschnittlich eine Temperatur von 350°. Nach kurzer Zeit zeigte das Pyrometer an der Retorte ca. 300°, während die Temperatur der abziehenden Gase stets um 100° höher lag. Dieser Versuch wurde auch bedeutend länger fortgesetzt als der vorhergehende, er dauerte von Beginn der eigentlichen Destillation an gerechnet $4^1/_2$ Stunden. Das Kondensat des ersten Sammelgefäßes wurde in drei Fraktionen entnommen, einem Vorlauf, einem Mittellauf und einem Nachlauf, in denselben Abständen wurden auch drei Gasproben in Gasometern gesammelt. Bei dem Versuchsgang zeigte sich, daß die bei dem ersten Versuch verwendete Kühlanlage vollkommen genügte, indem sich nur in der letzten mit Glasperlen gefüllten Flasche einige ccm eines leichten Teeröls kondensierten. Die schon bei den Kleinversuchen beobachteten gegen Ende hin auftretenden weißen Nebel gingen auch hier unkondensiert durch das ganze System hindurch, um schließlich mit dem Gas zu verbrennen. Das Holz war diesmal vollständig und sehr gleichmäßig durchgekohlt, es hatte in der Hauptsache seine ursprüngliche Form bewahrt, sodaß eine schöne, großstückige Holzkohle erhalten wurde, die infolge ihrer Dichte beim Anschlagen nicht klingend war.

Angewandte Holzmenge (Rotbuche)	14450 g
Wassergehalt	25,3 %
Trockensubstanz	10795 g
Holzkohle	2900 g = 26,9 %
Teer	464 g = 4,3 „.

Analyse des Rohholzessigs.

		Essigsäure	Methylalkohol	Reduz. Substanzen	Ketone
Kondensate aus dem ersten Sammelgefäß	Vorlauf: 9700 ccm	44,62 g	1,36 g	14,55 g	2,43 g
	Mittellauf: 15350 ccm	371,47 g	21,49 g	254,81 g	24,56 g
	Endlauf: 6850 ccm	75,35 g	10,96 g	63,71 g	6,99 g
Kondensat aus dem 2ten Sammelgefäß	1030 ccm	25,96 g	16,79 g	16,79 g	3,30 g
Kondens. aus dem Teertopf (einschl. Sperrwasser)	850 ccm	5,44 g	0,60 g	7,23 g	0,26 g
	19780 ccm (183)	522,84 g = 4,84 % (1,3 %)	51,20 g = 0,47 %	357,09 g = 3,31 %	37,54 g = 0,35 %

Analyse der Gasproben.

	I.	II.	III.
Kohlenwasserstoffdämpfe	—	—	1,5
Kohlensäure	1,4	2,2	28,8
Schwere Kohlenwasserstoffe	—	—	0,8
Kohlenoxyd	0,4	0,8	25,9
Sauerstoff	1,2	—	—
Methan	—	—	4,9
Wasserstoff	90,1	93,3	27,9
Stickstoff	6,9	3,6	10,2

Bei Gelegenheit dieses Versuches wurde der erzeugte Teer etwas näher in Augenschein genommen, und da zeigte sich, daß er jedenfalls infolge eines höheren Gehaltes an leichten Ölen und an Paraffin viel weicher und dünnflüssiger war als

der bei der gewöhnlichen trockenen Destillation erhaltene. Ein weiterer Unterschied ist der, daß er bei der Destillation nicht schäumt, eine Eigenschaft, die bei seiner Verarbeitung von Vorteil werden könnte. Eine vergleichende fraktionierte Destillation von je 100 g des vorliegenden Teers, sowie eines Tesliçer Fabrikates ergab folgendes:

Vorliegendes Produkt.

I. Fraktion	—105°	9,9 g	Wasser + Öl	hellgelb
II. „	105°—120°	5,7 g	Wasser + Öl	dunkelgelb
III. „	120°—210°	11,2 g	Öl	rotgelb
IV. „	210°—230°	9,3 g	Öl	hellrot
V. „	230°—240°	24,5 g	Öl	dunkelrot
Rückstand		36,2 g	blasige pechartige Masse	tiefschwarz
Verlust		3,2 g		
		100,0 g		

Die Destillation begann bei 70°.

Von 120°—210° stieg das Thermometer ganz gleichmäßig.

Bei 240° sank die Temperatur infolge Zersetzung (Wasserabspaltg.)

Tesliçer Produkt.

I. Fraktion	—105°	7,7 g	Wasser + Öl	hellgelb
II. „	105°—120°	5,4 g	Wasser + Öl	dunkelgelb
III. „	120°—130°	8,3 g	Öl	rotgelb
IV. „	130°—158°	1,0 g	Öl	hellrot
V. „	158°—200°	8,2 g	Öl	rot
VI. „	200°—260°	18,8 g	Öl	dunkelrot
Rückstand		45,8 g	schwarzes Pech	tiefschwarz
Verlust		4,8 g		
		100,0 g		

Die Destillation begann bei 75°.

Bei 128° verweilte das Thermometer längere Zeit (Wasserabspaltg.)

Bei 260° starkes Schäumen.

Obgleich sich die Ausbeuten an flüssigen Destillationsprodukten diesmal etwas vergrößert hatten, so ließen sie dennoch in bezug auf die früher erhaltenen Resultate immer noch viel zu wünschen übrig. Die geringe Bildung reduzie-

render Substanzen ließ wiederum deutlich erkennen, daß der Prozeß in einer ganz anderen Weise verlaufen sein mußte, als bei den Kleinversuchen.

Ganz überraschend war ferner die Zusammensetzung der Gase durch ihren abnorm hohen Gehalt an Wasserstoff. Der nächstliegende Grund hierfür war entschieden der, daß durch die glühende Überhitzerschlange ein Teil des sie passierenden Wasserdampfes zerlegt worden war, wodurch sich Wasserstoffgas gebildet hatte, und zwar in einer solchen Menge, die die aus dem Holz entstandenen Gase gänzlich in den Hintergrund drängte. Immerhin lag aber auch der Gedanke nahe, daß sich Wasserdampf im stark überhitzten Zustande auch durch auf eine höhere Temperatur gebrachtes Holz zerlegen könne und der Sauerstoff von der organischen Substanz verbraucht bzw. gebunden, der Wasserstoff dagegen in Freiheit gesetzt würde. Die enorm hohe Wasserstoffbildung des letzten Versuches konnte demnach durch zwei nebeneinander herlaufende Prozesse bedingt sein. Daß dies jedoch nicht der Fall war, zeigte folgender kleine Versuch, der nur mit porzellanernem Materiale durchgeführt wurde.

Der elektrische Überhitzer war diesmal von dem als Retorte dienenden Porzellanrohr getrennt und bestand einfach aus einem mit dünnem Platindraht umwickelten Röhrchen, welches in ein etwas weiteres zu liegen kam. An den Enden des letzteren waren zur Wasserdampfein- und Ableitung zwei dünne Röhrchen, ebenfalls aus Porzellan, sowie die Stromzuleitungen mit Hilfe von durch Wasserglas gedichtete Asbeststopfen eingeführt. Dieser kleine Überhitzer, der übrigens nur eine Länge von 20 ccm besaß, aber sehr intensiv wirkte, war zur Isolation in eine Kiste mit Kieselgur eingepackt und an das mit Holz beschickte ebenfalls im Widerstandsofen elektrisch beheizte Porzellanrohr angeschlossen. Das Gas wurde in zwei Portionen aufgefangen, die eine, solange die Entwickelung stürmisch vor sich ging, die andere, nachdem sie sich merklich verlangsamt hatte.

Analyse der Gasproben.

	I.	II.
Kohlenwasserstoffdämpfe	—	0,3
Kohlensäure	19,2	25,1
Schwere Kohlenwasserstoffe	0.8	0,9
Sauerstoff	—	—
Kohlenoxyd	50,5	31,7
Methan	3,1	5,8
Wasserstoff	2,4	24,1
Stickstoff	14,0	12,1.

Trotz der hohen Temperatur war die Wasserstoffbildung bei Vermeidung von eisernen Apparaten nur ganz minimal. Daß dieselbe am Schluß des Destillationsprozesses, wo das Holz schon völlig oder wenigstens zum größten Teil durchgekohlt war, bis auf 24,1% stieg, ist durchaus nicht verwunderlich, da unter den gegebenen Verhältnissen eine Wassergasbildung einsetzen muß.

Dagegen zeigte ein blinder Versuch mit einem eisernen Überhitzer (System Heizmann) und einem eisernen Rohr, daß diese, trotzdem sie schon lange in Gebrauch waren, nicht völlig passiv werden, sondern im glühenden Zustande Wasserdampf ständig teilweise zerlegen.

Die abnorme Wasserstoffbildung bei dem vorliegenden Großversuche ist infolge dessen auch nur der zersetzenden Wirkung der glühenden Eisenteile zuzuschreiben. Es ist dies ein Faktor, der bei der Frage, ob die Holzdestillation unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf ökonomisch sei, sehr ins Gewicht fällt, da er die Lebensdauer der Apparate sehr im ungünstigen Sinne beeinflußt. Es dürften infolge dessen bei der Ausführung dieses Verfahrens in der Praxis Dampfüberhitzer aus Porzellan und Retorten oder Öfen aus Chamotte vorteilhafter sein.

III. Da auch der zweite Versuch im Großen, bei dem der Wasserdampf so hoch als angängig erhitzt worden war, wenn auch ein besseres, so doch noch lange nicht das erwartete Ergebnis gezeitigt hatte, wurde bei einem dritten Versuch das andere Extrem eingehalten, d. h. die Temperatur des Wasserdampfes ziemlich niedrig eingestellt (etwa 200° durchschnittlich). Auch wurde die Retorte ganz vorsichtig angeheizt

und erst ganz allmählich auf eine Höchsttemperatur von 368° gebracht, während die abziehenden Gase und Dämpfe auch diesmal stets eine um ca. 100° höhere Temperatur aufwiesen. Diese Abänderung der Versuchsbedingungen hatte jedoch zur Folge, daß die Ausbeuten wiederum zurückgingen, wie aus folgender Zusammenstellung der Hauptanalysenresultate hervorgeht.

Angewandte Holzmenge (Rotbuche)	14800 g
Wassergehalt	17,3 %
Trockensubstanz	12360 g
Holzkohle	2900 g = 23,5 %
Destillat	23800 ccm (193)
Essigsäure	446,06 g = 3,61 % (1,9 %).

Analyse der Gasproben.

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenwasserstoffdämpfe	—	1,5	0,2	—
Kohlensäure	32,6	41,3	30,8	16,5
Schwere Kohlenwasserstoffe	0,8	1,0	1,6	0,5
Sauerstoff	—	—	—	—
Kohlenoxyd	26,0	37,0	36,8	24,7
Methan	4,8	3,3	5,8	5,1
Wasserstoff	5,6	5,2	13,6	40,7
Stickstoff	30,2	10,7	11,2	12,5.

Die Durchführung des Versuches bei einer mäßigen bzw. nur ganz vorsichtig gesteigerten Temperatur spiegelt sich deutlich in der Zusammensetzung des erzeugten Gases wieder, indem die Nebenerscheinung der Wasserstoffbildung hierbei sehr in den Hintergrund getreten ist.

Diese im größeren Maßstabe vorgenommenen Versuche dürften genügen, um folgendes Urteil zu fällen:

So erfolgreich auch die Destillation des Holzes mit überhitztem Wasserdampf nach kleinen exakt durchführbaren Laboratoriumsversuchen erscheint, ist sie nicht ohne weiteres ins Große zu übertragen, nur unter großen Beschränkungen und zwar hauptsächlich nur dann, wenn es sich darum handelt, eine Qualitätsholzkohle, zugleich aber möglichst viel Essigsäure bzw. Aceton darzustellen. Die Verdünnung der Destillate dürfte insofern eine geringere Rolle als bei anderen De-

stillationsmethoden spielen, als die Essigsäure aus den Dämpfen durch Kalk oder Kalkstein direkt zurückgehalten werden kann.

Die Ausbeute an sonstigen flüssigen Destillationsprodukten ist dabei im Vergleich zur gewöhnlichen trockenen Destillation etwas schlechter, besonders in bezug auf Methylalkohol. Man muß jedoch bedenken, daß vorliegende Versuchsanlage, obwohl sie nach jeder Richtung hin so gut wie möglich vervollkommnet wurde, durchaus nicht als ideal gelten darf, sondern daß sich durch Abänderung der Konstruktion wohl noch Verbesserungen anbringen lassen, durch die sich größere Ausbeuten erzielen lassen. So wäre z. B. vor allen Dingen die Erzeugung des Dampfes in einem regelrechten Dampfkessel sehr rationell, da dann die Regulierung der in die Retorte tretenden Dampfmenge bedeutend erleichtert würde und man infolgedessen den Verdünnungsgrad der Destillate viel besser in der Hand hätte. Ferner ist ja möglich, wie im Laufe der Arbeit gezeigt wurde, durch Oxydation der reduzierenden Substanzen eine neue Menge Essigsäure zu erzeugen, wodurch die Ausbeute beträchtlich erhöht werden könnte. Derartige Hilfsmittel würden zu einer rationellen Gestaltung des Verfahrens wesentlich beitragen.

Schließlich spielt auch die ökonomische Seite bei der Beurteilung dieses Verfahrens eine große Rolle. Es wäre z. B. festzustellen, ob der zur Erzeugung und Überhitzung des Wasserdampfes erforderliche Mehrbedarf an Brennmaterial durch die Vorzüge dieser Arbeitsweise gedeckt wird, ferner kommt die Mehrabnutzung der Apparate durch den überhitzten Dampf in Betracht und noch vieles andere mehr. Die Aufklärung dieser Fragen müßte jedoch der Technik überlassen werden, da sie in dieser Arbeit aus naheliegenden Gründen keine Berücksichtigung finden konnten.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Bei den im Laufe der Arbeit mitgeteilten Versuchen wurden folgende, z. T. schon bekannte Tatsachen festgestellt, bzw. näher systematisch verfolgt.

1. Die Bestimmung der im Rohholzessig enthaltenen Produkte (Essigsäure, Methylalkohol, Aceton, reduzierende Substanzen) kann infolge seiner komplizierten Zusammensetzung nur nach ganz bestimmten Methoden erfolgen, die zusammengestellt und z. T. eigens für diesen Zweck abgeändert wurden.

2. Reine Zellulose liefert bei der gewöhnlichen trockenen Destillation als auch mit überhitztem Wasserdampf keinen Methylalkohol. Seine Bildung bei der Holzdestillation ist bedingt durch die das Holz durchsetzenden inkrustierenden Substanzen (Lignin). Ferner erhält man aus reiner Zellulose bei vollkommener Durchkohlung als Maximalausbeute nicht nur 1,3% Essigsäure, sondern 2,5—2,8%. Diese bildet sich sowohl aus Zellulose als aus Lignin.

Durch die Anwendung von überhitztem Wasserdampf steigt die Ausbeute an reduzierenden Substanzen um das Doppelte, folglich verläuft diese Destillation in einer bedeutend stärker reduzierenden Atmosphäre als die gewöhnliche trokene Destillation. Mittels überhitzten Wasserdampfes kann man vollständig veraschen, genügend hohe Temperaturen vorausgesetzt.

3. Die Destillation des Holzes mit überhitztem Wasserdampf läßt sich in Kleinversuchen sehr vorteilhaft gestalten. Man erhält neben einer ausgezeichneten Holzkohle eine bedeutend größere Essigsäureausbeute (ca. 10%), dagegen weniger Methylalkohol, was vielleicht hauptsächlich auf eine Minderbildung von Methan und Kohlensäure, aus denen sich ersterer bildet, zurückzuführen ist. Ferner gestattet dieses Verfahren eine sehr rasche Verkohlung, wobei auf Kosten der Kohleausbeute die Ausbeuten an reduzierenden Substanzen, Teer und Gas steigen, die Essigsäurebildung dagegen nicht beeinflußt wird. Eine allzugroße Verdünnung der Destillate läßt sich vermeiden, einmal dadurch, daß man das Holz selbst schwach mit anheizt und zweitens durch fraktionierte Destillation, da sich zwischen 240° und 300° alle technisch wertvollen Produkte überdestillieren lassen.

Die Zersetzungstemperatur des Holzes liegt bei 240°, wenn jedwede partielle Überhitzung sorgfältigst vermieden wird. Der Holzdestillationsprozeß mit überhitztem Wasserdampf verläuft unter den meist herrschenden Versuchsbedingungen

exotherm. Eine Explosionsgefahr ist vollkommen ausgeschlossen, wenn infolge Durchblasens von Wasserdampf durch die gefüllte Retorte, kurz bevor das Holz auf seiner Zersetzungstemperatur angekommen ist, die Luft verdrängt wird, da bei dem eigentlichen Destillationsprozeß kein explosives Gasgemisch entsteht. Rotbuche und Weißbuche ergeben praktisch dieselben Ausbeuten.

Es ist anzunehmen, daß eine Zerlegung des überhitzten Wasserdampfes durch Holz an und für sich jedenfalls selbst bei hohen Temperaturen nicht wesentlich stattfindet, jedoch ist, sobald die Verkohlung einmal eingesetzt hat, die Möglichkeit der Wassergasbildung gegeben.

4. Die Oxydation der reduzierenden Substanzen (speziell der Aldehyde) zu Säuren durch Einblasen von erwärmter Luft in den Verkohlungsraum oder erst zu den abziehenden Dämpfen gelingt nicht, im Gegenteil hat dieses Verfahren eine Verschlechterung der Essigsäureausbeute zur Folge. Auch die Oxydation durch hinterheriges Behandeln der Destillate mit Luft geht nur sehr träge vor sich, sie gelingt dagegen quantitativ durch Zusatz oxydierender Agentien wie Wasserstoffsuperoxyd. Dadurch ist ein Weg gegeben, um die Essigsäureausbeute weiterhin wesentlich zu erhöhen.

5. Im Großen verläuft die Destillation des Holzes mit überhitztem Wasserdampf bei den angewendeten Einrichtungen ganz anders als im Kleinen, indem die Ausbeuten beträchtlich zurückgehen. In die Technik ist daher dieses Verfahren nicht ohne weiteres übertragbar. Jedoch erscheint es nicht ausgeschlossen, daß noch Verbesserungen anzubringen sind, die dieses Verfahren zukunftsreicher gestalten.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen.

Über das Atomgewicht des Palladiums;

von

A. Gutbier.

I. Mitteilung: Die Analyse des Palladosamminchlorids;

von

A. Gutbier, A. Krell und M. Woernle.

(Hierzu Tafel I.)

Die Tatsache, daß das Atomgewicht des Palladiums noch mit einer verhältnismäßig großen Unsicherheit behaftet ist[1]), hat mir Veranlassung zu einer eingehenden Untersuchung geboten, über deren ersten Teil ich im folgenden kurz berichten will.

Eine geschichtliche Übersicht über die bisher auf diesem Gebiete ausgeführten Arbeiten zu geben, kann ich mir ersparen, da eine solche von R. Amberg[2]) erst kürzlich zusammengestellt und von K. Seubert[3]) als vollständig bestätigt, vorliegt. Auf eine kritische Besprechung der von älteren Forschern angewandten Bestimmungsmethoden und erhaltenen Resultate gedenke ich nach Abschluß meiner Untersuchungen[4]) über das Atomgewicht des Palladiums zurückzukommen.

Schon die ersten, für diese Neubestimmung angestellten Versuche lehrten, daß es ungemein schwierig ist, ein für die

---

[1]) Vgl. die Berichte der internationalen Atomgewichtskommission, Ber. **36**, 5 (1903); **37**, 7 (1904).

[2]) Inaug.-Diss., Aachen 1905; Ann. Chem. **341**, 235 (1905).

[3]) In der Arbeit von R. Amberg, a. a. O.

[4]) Meine Untersuchungen waren bereits im vollsten Gange, als die Arbeit von R. Amberg, a. a. O., erschien. Ich konnte mich aber zu einer Publikation nicht eher entschließen, als bis sich die Analyse des Palladosamminbromids, über die ich hoffentlich bald berichten kann, wenigstens einigermaßen einer Beurteilung näherte.

Zwecke der vorliegenden Arbeit geeignetes Analysenmaterial aufzufinden. Ich habe mich aus diesem Grunde bei den Vorarbeiten [1]) sehr lange aufhalten müssen.

Die zahlreichen, im Verlaufe dieser Vorversuche neu dargestellten organischen Palladosamminderivate und Halogenopalladoate bzw. -palladeate [2]), von denen ich doch wenigstens einige zur Atomgewichtsbestimmung verwenden zu können hoffte, haben sich sämtlich als unbrauchbar erwiesen; nicht etwa deshalb, weil sich der Reindarstellung der Amine große experimentelle Schwierigkeiten in den Weg stellen, sondern aus einem anderen Grunde: Wir beobachteten bei den zahlreichen, von uns ausgeführten, quantitativen Analysen immer wieder, daß sich Kohlenstoff bei Gegenwart von Palladiumschwamm im Wasserstoff- oder Kohlendioxydstrome nicht verbrennen läßt. Wohl ist nicht zu leugnen, daß wiederholtes Erhitzen der zunächst im heißen Wasserstoff- oder Kohlendioxydstrome zersetzten Substanzen unter Sauerstoff oder auch an der Luft bei einigen dieser Produkte zur quantitativen Verbrennung des Kohlenstoffs führen kann; das trifft aber, wie gesagt, nur bei einigen dieser Verbindungen, nämlich denen der aliphatischen Reihe, zu und das sind Manipulationen, die für das Gelingen einer gewöhnlichen gewichtsanalytischen Bestimmung ausschlaggebend sind — und für die erfolgreiche Durchführung einer Atomgewichtsbestimmung nicht die geringste Gewähr leisten.

Als ganz besonders schwer verbrennlich erwies sich bei Gegenwart von Palladiumschwamm u. a. der aus Anilin-, Toluidin- und Xylidinderivaten ausgeschiedene Kohlenstoff, der von dem äußerst fein verteilten Metalle so innig eingeschlossen wird, daß er sich der vollständigen Verbrennung absolut entzieht.

Diese Beobachtungen erscheinen wertvoll, weil sich aus ihnen eine von den zahlreichen möglichen Erklärungen für die

---

[1]) Vgl. Ber. 38, 2105, 2107, 2385 und 3869 (1905); 39, 616, 1292, 2716 und 4134 (1906); Z. anorg. Chem. 46, 23 (1905); Sitzungsber. der phys.-med. Soz. zu Erlangen 38, 140 (1905).

[2]) Nomenklatur nach A. Werner „Neuen Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie". (Die Wissenschaft, Heft 8). Braunschweig, Verlag von Vieweg & Sohn, 1905.

von W. L. Hardin[1]) mitgeteilten Werte, die H. Erdmann[2]) für besonders zuverlässig gehalten zu haben scheint, ableiten läßt.

Ein sehr sorgfältiges Studium der Alkalitetrahalogenopalladoate und speziell des zu Atomgewichtsbestimmungen früher[3]) schon verwendeten Kaliumsalzes, sowie auch das Ammoniumtetrachloro- und -tetrabromopalladoats bewies, daß alle diese Salze nicht in dem erwünschten Reinheitsgrade erhalten werden können und auch nicht den nötigen Grad von Beständigkeit zeigen, wie aus folgenden, besonders charakteristischen Befunden hervorgeht.

Man erhält diese Salze[4]) außerordentlich leicht durch Vermischen der Komponenten in schwach saurer Lösung und durch Umkristallisieren aus der entsprechenden, verdünnten Halogenwasserstoffsäure in prächtig kristallisierter Form und in einem für gewöhnliche Zwecke der Untersuchung genügendem Reinheitsgrade. Für Atomgewichtsbestimmungen sind die so dargestellten Verbindungen aber keineswegs brauchbar, denn sie halten, wie wir fanden, sämtlich Spuren von Säure und auch von Wasser hartnäckig zurück, selbst wenn man sie zu einem möglichst feinen Pulver zerreibt und dieses dann tagelang im evakuierten Exsikkator über, neben oder unter Calciumoxyd oder Kaliumhydroxyd aufbewahrt. Wohl zeigen die Salze unter solchen Bedingungen relativ bald konstantes Gewicht, aber wir konnten unter allen Umständen, wenn größere Mengen der so vorbereiteten Produkte verarbeitet wurden, Spuren von Wasser und von Säure nachweisen.

Zahlreiche Versuche sind angestellt worden, um zu ermitteln, ob sich die genannten Verunreinigungen dadurch entfernen ließen, daß man die Produkte täglich von neuem äußerst fein pulverisierte und in der beschriebenen Weise trocknete. Es ist uns aber nicht möglich gewesen, Be-

---

[1]) Amer. Chem. J. 21, 943 (1899).

[2]) Z. angew. Chem. 14, 843 (1901).

[3]) Vgl. Berzelius, Pogg. Ann. 13, 454 (1828); Quintus Icilius, Inaug.-Dissert. 1847, und A. Joly und E. Leidié, Compt. rend. 116, 146 (1893).

[4]) Vgl. A. Gutbier und A. Krell, Ber. 38, 2385 (1905).

dingungen aufzufinden, unter denen die infolge gestörter Kristallisation an und für sich schon in mikrokristallinischer Form ausgeschiedenen Kristalle auf derartige Weise säure- und wasserfrei gewonnen werden könnten.

Weiterhin wurde versucht, die Palladoate durch Trocknen bei höherer Temperatur rein zu erhalten, doch wurde gefunden, daß die Salze sich schon bei geringerer Steigerung der Temperatur unter Abscheidung von heller gefärbten, in Wasser und in der entsprechenden, verdünnten Halogenwasserstoffsäure sehr schwer löslichen Produkten zersetzen.

Man hoffte nun, wenigstens die Beimengung von Halogenwasserstoff verhindern zu können dadurch, daß man die mehrmals aus verdünnter Säure umkristallisierten Salze aus reinstem Wasser kristallisieren ließ. Als Resultat dieser neuen Versuchsreihe ergab sich die Tatsache, daß die Zersetzung der Salze und Abscheidung der eben erwähnten heller gefärbten, schwer löslichen Produkte bei der Einwirkung von reinem Wasser in noch bedeutend stärkerem Maße erfolgt, als beim Trocknen bei nur wenig erhöhter Temperatur. Ja, die aus dem schnell abgekühlten, rein wäßrigen Filtrate herausgenommenen kleinen Kriställchen überzogen sich, sobald sie mit der Luft in Berührung kamen, direkt mit dem heller gefärbten, schwer löslichen, amorphen Pulver.

Alle sonst noch angestellten Versuche, auf die ich an dieser Stelle unmöglich eingehen kann, lieferten kein anderes oder besseres Resultat. Immer wieder wurden die erwähnten Erscheinungen beobachtet, und schließlich habe ich darauf verzichtet, Alkalitetrahalogenopalladoate als Analysensubstanzen zu verwenden.[1])

Nachdem noch eine andere Versuchsreihe ergeben hatte, daß auch die von A. Krell und mir[2]) entdeckten Alkalihexahalogenopalladeate für Zwecke der Atomgewichtsbestimmung nicht brauchbar sind, war ich darauf angewiesen, zunächst diejenige Verbindung zu analysieren, die einerseits leicht von konstanter Zusammensetzung zu erhalten ist, zu deren Rein-

---

[1]) Vgl. hierzu auch Berzelius, a. a. O., und G. H. Bailey und T. Lamb, J. Chem. Soc. 61, 745 (1892).

[2]) Ber. 38, 2385 (1905).

darstellung andererseits nur wenige, im reinsten Zustande leicht zu gewinnende Reagentien benötigt werden, und deren Analyse schließlich, wie im folgenden gezeigt werden wird, außerordentlich leicht und sicher ausgeführt werden kann: das Palladosamminchlorid.

Als ich mich zur Verwendung des Palladosamminchlorids entschloß, war diese Verbindung ebenso wie das entsprechende Bromid und Jodid von uns bereits außerordentlich oft und nach den verschiedensten Methoden dargestellt worden. Ich hatte schon bei den ersten Vorversuchen gefunden[1]), daß sich jedes organische Palladosamminderivat beim Erhitzen mit Ammoniak in Palladosamminchlorid bzw. -bromid oder -jodid umwandelt, und diese Produkte wurden jedesmal, wenn man sie erhielt, isoliert und analysiert. Auch bei anderen, teils resultatlos verlaufenen, teils zur eigenen Orientierung angestellten Versuchen gewannen wir diese Verbindungen und regenerierten aus ihnen das Palladium stets mit Hilfe gewichtsanalytischer Methoden, um die Produkte nach allen Richtungen hin kennen zu lernen.

So wurde ich mit einer Methode vertraut, nach der sich Palladosamminchlorid in ganz besonders reinem Zustande darstellen läßt, und außerdem war Gelegenheit geboten, die Zusammensetzung dieser Verbindung mittels aller möglichen einwandsfreien Methoden zu ermitteln.[2])

Es war zu befürchten, daß Palladosamminchlorid zum Einschlusse von, wenn auch noch so geringen Mengen von Wasser befähigt sein könnte; und daher sind äußerst zahlreiche, mit größter Sorgfalt ausgeführte Versuche angestellt worden, um über die für die vorliegende Untersuchung so überaus wichtige Frage Aufschluß zu erhalten.

Trotzdem mir leider zu diesen Versuchen keine Zentrifuge, ein Instrument, das Th. W. Richards mit so großem Erfolge bei der Reindarstellung von Analysensubstanzen ver-

---

[1]) Ber. 38, 2107 (1905).

[2]) An diesen Versuchen hat sich mit großem Interesse und Geschick Herr Dr. F. Falco beteiligt, dem ich auch hier für die mir gewährte ausgezeichnete Unterstützung den verbindlichsten Dank ausspreche.

wendet, zur Verfügung stand, konnte, wenn die Bereitung des Analysenmaterials in der später zu beschreibenden Art und Weise erfolgte, in keinem einzigen Falle eine Spur von Wasser in den zur Atomgewichtsbestimmung benützten Präparaten nachgewiesen werden: Palladosamminchlorid, nach der von uns benützten Methode dargestellt, entspricht der Formel $Pd[NH_3]_2Cl_2$.

Als Ausgangsmaterial stand chemisch reines Palladium zur Verfügung, das W. C. Heraeus-Hanau speziell für die vorliegende Untersuchung hatte darstellen lassen.

Wir haben, um uns von dem Reinheitsgrade des uns gütigst überlassenen Materials[1]) zu überzeugen, das Metall nach allen Richtungen hin sorgfältig untersucht, wobei wir uns mit großem Vorteile auch des von F. Mylius und R. Dietz[2]) ausgearbeiteten einfachen Ganges zur Auffindung der Platinmetalle bedienten; außerdem wurden noch mehrere vollständige Analysen ausgeführt und deren Resultate von verschiedenen Beobachtern kontrolliert. So erkannten wir, daß in dem zu unseren Untersuchungen dienenden Palladium keine Spur eines fremden Platinmetalls[3]) oder sonst einer Verunreinigung[4]) nachzuweisen war. Ich kann daher auf Grund dieser von sechs verschiedenen Beobachtern unabhängig voneinander konstatierten Befunde das von W. C. Heraeus für meine Untersuchungen gelieferte Palladium mit Fug und Recht als chemisch rein bezeichnen.

Wir verfügten über relativ große Mengen des kostbaren

---

[1]) Über die technische Bereitungsweise des Materials kann ich natürlich keine Auskunft geben, da Herr Heraeus die Reindarstellung der Platinmetalle als Fabrikgeheimnis betrachtet.

[2]) Ber. 31, 3191 (1899).

[3]) R. Amberg, a. a. O., hat in dem ihm zur Verfügung gestellten Palladium als einzigen Rückstand nach den verschiedenartigsten Behandlungsweisen „wenig Eisen und eine geringe Menge Mangan“ aufgefunden. Das uns von Heraeus gelieferte Palladium enthielt diese auffälligen Verunreinigungen nicht.

[4]) Ausdrücklich soll noch hervorgehoben werden, daß das uns überlassene Material beim Erhitzen im Wasserstoff- und Kohlendioxydstrome keinen Gewichtsverlust erlitt, also frei von Oxydationsprodukten war.

Metalls und sind daher bei der Reindarstellung des Analysenmaterials äußerst verschwenderisch vorgegangen: Das Endprodukt bestand aus kaum 50 % der berechneten Menge.[1])

Das Wasser wurde durch fraktionierte Destillation des vom Laboratorium gelieferten destillierten Wassers, das man eine Woche lang über reinstem Kalk[2]) hatte stehen lassen, aus einer Platinretorte gewonnen, ein zweites Mal mit Kaliumpermanganat und endlich kurz vor dem Gebrauche noch einmal destilliert. Daß in allen diesen Fällen nur das zweite Drittel des Destillats aufgefangen und weiter verarbeitet wurde, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. Das zu allen unseren Versuchen schließlich benützte Wasser erwies sich als sehr rein.

Die Salzsäure wurde in der Weise gewonnen, daß die reinste, konzentrierte, arsenfreie Säure des Handels aus einer entsprechend gereinigten Jenaer Glasretorte destilliert wurde. Man sammelte das mittlere Destillat und verwendete es, da es weder eine Reaktion auf Eisen, noch auf Arsen gab, zur Arbeit, nachdem es kurz vor dem Gebrauche noch einmal fraktioniert destilliert worden war.

Zur Gewinnung von Salpetersäure benutzten wir ein Präparat von E. Merck-Darmstadt, das diesmal als einzige Verunreinigung nur eine Spur Eisen enthielt. Wir unterwarfen die Handelssäure der fraktionierten Destillation aus einer Platinretorte so lange, bis sich der Mittellauf als rein erwies. Kurz vor der Verwendung wurde auch von diesem Material die jeweils nötige Menge fraktioniert abdestilliert.

Das endlich noch benötigte Ammoniak wurde aus dem reinsten, konzentrierten Ammoniakwasser des Handels durch Erhitzen gewonnen. Man ließ das zuerst entwickelte Gas entweichen und leitete das dann aufzufangende durch mehrere hohe Trockenapparate in das reinste Wasser.

---

[1]) Bez. aller die Reindarstellung der Reagentien, sowie die Behandlung der seit Jahren im Erlanger Laboratorium ausschließlich für Atomgewichtsbestimmungen im Gebrauche stehenden Gefäße usw. betreffenden Einzelheiten verweise ich auf die Dissertationen meiner Herren Mitarbeiter.

[2]) In vorzüglicher Reinheit von C. A. F. Kahlbaum-Berlin bezogen.

Soweit es möglich war, haben wir immer mit Platingefäßen gearbeitet; eine Berührung von ammoniakalischen Flüssigkeiten mit Glas wurde sorgfältig vermieden.

Das Metall wurde in einem bedeckten Erlenmeyerkolben in Salzsäure unter Zusatz der eben notwendigen Menge Salpetersäure aufgelöst und die Flüssigkeit zur Entfernung der Salpetersäure auf dem Wasserbade[1]) in einer Porzellanschale erschöpfend mit Salzsäure abgeraucht. Man nahm den schließlich erhaltenen Rückstand mit möglichst wenig Salzsäure auf und filtrierte die Lösung durch gehärtete, sorgfältig gereinigte Filter in eine Platinschale, die überschüssiges Ammoniak enthielt. Das zunächst sich abscheidende Vauquelinsche Salz nahm bei länger fortgesetztem Digerieren auf dem Wasserbade eine rein gelbe Farbe an und löste sich dann im Ammoniak klar auf. Man übersättigte die so erhaltene, konzentrierte Lösung mit Salzsäure und gewann einen fein kristallinischen, rein gelb gefärbten Niederschlag von Palladosamminchlorid, das durch fortgesetztes Dekantieren mit Wasser vom beigemengten, natürlich viel leichter löslichen Ammoniumchlorid befreit und dann auf dem Filter weiter gründlich ausgewaschen wurde.

Das Produkt wurde in einer Platinschale erneut in Ammoniak gelöst und die entstehende klare Flüssigkeit in überschüssige Salzsäure einfiltriert. Der erhaltene fein kristallinische Niederschlag wurde in der soeben beschriebenen Weise mit Wasser behandelt.

Nachdem dieser Prozeß des Lösens in Ammoniak und des Wiederausfällens durch Salzsäure mit dem jedesmal äußerst sorgfältig ausgewaschenen Produkte noch dreimal wiederholt worden war, wurde die zuletzt erhaltene Abscheidung abermals andauernd und mit größter Sorgfalt mit Wasser dekantiert und so vom Ammoniumchlorid befreit. Das Material wurde schließlich auf ein Filter gebracht und auf diesem ohne Anwendung der Saugpumpe gründlich ausgewaschen.

---

[1]) Bei allen diesen Operationen wurde unter V. Meyerschen Schutztrichtern, die noch mit einem Glasdache bedeckt waren, gearbeitet.

Das Präparat wurde in eine gewogene Platinschale übergeführt, zunächst im evakuierten Exsikkator 72 Stunden lang aufbewahrt und dann im Porzellantrockenschranke bei 105° bis 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Erste Bestimmungsmethode.

Es lag ein besonderer Reiz für uns darin, eine Methode zur Atomgewichtsbestimmung zu verwenden, die — auf den ersten Blick leicht ausführbar erscheinend — infolge der bekannten Eigenschaften des Wasserstoffpalladiums experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden verlangt: Die Reduktion des Palladosamminchlorids durch Wasserstoff und Wägung des hierbei resultierenden Palladiums.

Dieser Gedanke war an und für sich nicht neu[1]), das Problem war aber bisher in einwandsfreier Weise bei den Arbeiten über das Atomgewicht des Palladiums noch nicht gelöst worden. Speziell der von W. L. Hardin[2]) geäußerten Ansicht, daß mit Wasserstoff reduziertes — und also mit diesem Gase beladenes — Palladium nach Abkühlung im Luftstrom einwandsfrei zur Wägung gebracht werden könne, wird sich keiner, der jemals Wasserstoffpalladium unter den Händen gehabt hat, anschließen können.[3])

Der Weg, auf dem wir unser Ziel erreichen konnten, war aber durch die bewunderungswürdigen Untersuchungen von K. Seubert[4]) über die Atomgewichte von Osmium, Platin, Rhodium und Iridium vorgezeichnet.

---

[1]) Vgl. E. H. Keiser, Amer. Chem. J. 11, 398 (1899); G. H. Bailey und T. Lamb, a. a. O.; H. F. Keller und E. F. Smith, Amer. Chem. J. 14, 423 (1892); E. H. Keiser und M. B. Breed, Amer. Chem. J. 16, 20 (1894); W. L. Hardin, a. a. O. und auch Berzelius, a. a. O., sowie A. Joly und E. Leidié, a. a. O.

[2]) A. a. O.

[3]) Zu bemerken ist, daß A. Joly und E. Leidié, a. a. O., das durch Reduktion mit Wasserstoff erhaltene Metall wenigstens in einer Kohlendioxydatmosphäre abkühlen ließen.

[4]) Vgl. z. B. Ann. Chem. 260, 315 (1890).

Auf unsere zahlreichen Vorversuche können wir hier natürlich nicht näher eingehen. Es wird aus der Beschreibung des Analysenganges entnommen werden, daß und auf welche Weise wir alle Schwierigkeiten beheben konnten.[1])

Die Bestimmungen wurden in dem durch Taf. I veranschaulichten Apparate ausgeführt.

Das in dem mit Druckregulator versehenen Kippschen Apparate entwickelte Wasserstoffgas passiert drei Waschflaschen (*a*, *b* und *c*) und tritt durch eine mit Kupferspiralen gefüllte, auf dem kleinen Verbrennungsofen (*d*) zur Rotglut erhitzte Verbrennungsröhre in ein mit Palladiumasbest gefülltes Kugelrohr (*e*) ein, das durch Gummidichtung mit der Chlorcalciumröhre (*f*) verbunden ist. Von hier ab sind alle weiteren Verbindungen des Apparats durch Glasschliffe bewerkstelligt. Bei *G* verzweigt sich der Apparat; hier mündet der Kohlendioxydstrom ein, der — in der Tafel ist dies der Raumersparnis wegen nicht ausgeführt — der gleichen Reinigung unterworfen wird, wie der Wasserstoff. *G* stellt eine mit sorgfältig gereinigtem Phosphorpentoxyd gefüllte Glasröhre dar, die mit *h*, dem Erhitzungsrohre, verbunden ist. Ein Chlorcalciumrohr und zwei mit destillierter Schwefelsäure beschickte Waschflaschen schließen den Apparat ab. Durch entsprechende Stellung der Hähne m_1 und m_3 können die Gase je nach Bedarf gewechselt, bzw. durch m_2 in ihrer Stärke reguliert oder vollständig abgestellt werden. Der Apparat schloß luftdicht.

Wasserstoff wurde aus chemisch reinem, arsenfreien, vor der Verwendung platinierten Zink und destillierter, entsprechend verdünnter Schwefelsäure entwickelt; Kohlendioxyd gewannen wir aus ausgekochtem Marmor und unserer

---

[1]) Dies ist uns umso leichter gefallen, als uns von unseren zahlreichen Analysen, die wir mit den verschiedensten Palladiumverbindungen ausgeführt haben, reichlich Erfahrungen zu Gebote standen. Außerdem hatte Herr Prof. Dr. C. Paal die große Freundlichkeit, uns schon vor dem Erscheinen seiner interessanten Arbeiten über den kolloidalen Palladiumwasserstoff — vgl. Ber. 38, 1388 (1905) — von seiner Arbeitsweise Mitteilung zu machen.

reinsten Salzsäure. Der Wasserstoff wurde zunächst durch Kalilauge, das Kohlendioxyd durch Natriumbicarbonatlösung gewaschen; dann traten beide Gase durch Kaliumpermanganatlösung und durch destillierte Schwefelsäure in das Verbrennungsrohr ein.

Der Analysengang gestaltete sich folgendermaßen:

Die Substanz wurde in große Meißener Porzellanschiffchen, die vorher gereinigt[1]) und bis zur Gewichtskonstanz ausgeglüht[2]) worden waren, eingefüllt; zur Aufnahme der Schiffchen dienten die bekannten großen, mit zwei Glaspfropfen luftdicht verschließbaren Wägeröhren, die auf einem Glasgestell ruhen und so bequem in einem geräumigen Exsikkator untergebracht werden können. Man bestimmte nach zwei Stunden das Gewicht[3]) des gefüllten Schiffchens zum ersten Male und trocknete dann das Schiffchen mit der Substanz erneut bei 105° bis 110° im Porzellantrockenschranke, bis das Gewicht sich nicht mehr änderte. Hierauf brachte man das Schiffchen in das Glasrohr *h*, überzeugte sich davon, daß die ganze Apparatur luftdicht schloß, und leitete Wasserstoff ein. Wenn die Luft, bzw. das Kohlendioxyd[4]) aus dem Apparate verdrängt war, wurde das Rohr *h* vor der Stelle, an der das Schiffchen lag, zunächst schwach, später stärker erwärmt und die Zersetzung des Palladosamminchlorids mit Hilfe des heißen Gasstromes und durch sorgsames, fächelndes Erhitzen mit einem Mikrobrenner herbeigeführt.

Diese Zersetzung des Palladosamminchlorids verläuft im Gegensatze zu derjenigen anderer Palladiumverbindungen außer-

---

[1]) Die Schiffchen wurden zunächst abwechselnd mit Salzsäure und Salpetersäure, dann mit einem Gemische beider stundenlang ausgekocht, hierauf mit Wasser gereinigt, dann mit diesem abermals längere Zeit ausgekocht und schließlich sorgfältig getrocknet, ehe sie ausgeglüht wurden.

[2]) Näheres hierüber siehe bei A. Gutbier und L. Birckenbach, dies. Journ. [2] 77, 466 (1908).

[3]) Betr. der mir zur Verfügung stehenden Wage und des Wägeverfahrens verweise ich auf die Dissertationen meiner Herren Mitarbeiter.

[4]) Der Apparat war naturgemäß nach den Bestimmungen mit Kohlendioxyd angefüllt.

ordentlich ruhig. Das katalytisch gebildete, schneeweiße Ammoniumchlorid verflüchtigt sich langsam und lagert sich teils auf der noch unzersetzten Substanz, teils an den Wandungen der Glasröhre ab.

So einfach diese Beschreibung unserer Arbeitsweise auch klingt, der Prozeß erfordert hervorragende Aufmerksamkeit, weil die Zersetzung der Analysensubstanz äußerst langsam und auschließlich durch den heißen Gasstrom erfolgen und andererseits ein Zurücksublimieren des Ammoniumchlorids verhindert werden muß.

Zur endgültigen Vertreibung der letzten, dem so fein verteilten Palladiumschwamm hartnäckig anhaftenden Spuren von Ammoniumchlorid ist eine geringe Steigerung der Temperatur, wobei nun vorsichtiges direktes Erhitzen des reduzierten Metalls nicht mehr schädlich ist, und eine geringe Verstärkung des bei der Zersetzung selbst natürlich sehr langsamen Gasstroms unbedingt nötig. Wenn nach diesem Erhitzen das Palladium frei von Ammoniumchlorid war, trieben wir das Sublimat durch vorsichtiges Erhitzen im Wasserstoffstrome weit von dem Schiffchen fort, um ein Zurücksublimieren in das Metall zu verhindern.[1])

Würde man ein derartig fein verteiltes Palladium, wie es nach Beendigung einer solchen Reduktion vorliegt, unter Wasserstoff abkühlen lassen und dann an die Luft bringen, so würde man alle die Erscheinungen beobachten, die für Wasserstoffpalladium charakteristisch sind. — Würde man das Metall unter Wasserstoff so hoch erhitzen, daß es seine feine Verteilung verliert und sich in ein mehr kompaktes Material verwandelt, so würde man beim Abkühlen im Luftstrome

[1]) Ich hatte zunächst geglaubt, das Schiffchen vor direkter Berührung mit dem Glasrohre schützen zu müssen, und infolgedessen bei einigen Vorversuchen ein dünnes, schmales Platinblech, auf das das Schiffchen gestellt wurde, in das Reduktionsrohr eingeschoben. Es zeigte sich aber, daß die Temperaturen, bei denen wir arbeiten mußten, nicht so hoch waren, daß es dieser, das Einbringen des gefüllten Schiffchens nicht gerade erleichternden Vorsichtsmaßregel bedurft hätte. Tatsächlich ist es uns denn auch bei unseren Atomgewichtsbestimmungen selbst nicht ein einziges Mal passiert, daß das Schiffchen etwa nicht spielend leicht aus dem Glasrohre hätte entfernt werden können oder dieses irgendwie korrodiert gewesen wäre.

immer noch Wasserbildung bemerken. — Erwärmt man aber das unter allen Bedingungen mit Wasserstoff beladene Palladium im sauerstofffreien, reinsten Kohlendioxydstrome auf mindestens über 150°, so gibt es die gesamte Menge des Wasserstoffs ab, ohne von dem Kohlendioxyd angegriffen zu werden, bzw. ohne dieses chemisch irgendwie zu verändern.

Mit dieser Erkenntnis, die nicht allein gewichtsanalytisch, sondern auch gasanalytisch auf ihre Richtigkeit geprüft wurde [1]), war der Weg gewiesen, auf dem wir das durch Wasserstoff reduzierte und mit ihm beladene Metall einwandsfrei zur Wägung bringen konnten.

Infolge der von uns gewählten Konstruktion des Apparats war es uns jeden Augenblick möglich, die Gase — Wasserstoff und Kohlendioxyd — beliebig zu wechseln, ohne daß das Palladium mit der atmosphärischen Luft irgendwie in Berührung kam.

Wir verfuhren daher so, daß wir das Metall bis auf ungefähr 200° abkühlen ließen, dann den Hahn m_1 schlossen, um den Wasserstoffstrom abzustellen, und hierauf den Hahn m_3 öffneten, um das reine, von Sauerstoff absolut freie Kohlendioxyd eintreten zu lassen, unter dem wir das Metall zur quantitativen Verdrängung des Wasserstoffs nochmals vorsichtig erhitzten. Wir ließen im Kohlendioxydstrome erkalten, führten das Schiffchen in das Wägerohr über, verdrängten aus diesem sofort mittels eines einfachen Apparats das Kohlendioxyd durch reine, trockne Luft und wogen das Schiffchen nach zwei Stunden. Der ganze Prozeß wurde bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz wiederholt.

Über die Brauchbarkeit dieser Methode und über die Zuverlässigkeit unserer Resultate haben wir uns noch auf anderen Wegen orientiert. Es galt, einwandsfrei nachzuweisen, daß das von uns zur Schlußwägung gebrachte Metall frei von irgendwie auf seiner Oberfläche kondensierten Gasen war. Zu diesem Zwecke brachten wir in jedem Falle das mit dem Palladium gefüllte Schiffchen nach der letzten Wägung in eine einseitig geschlossene, mit einem gasdicht eingeschliffenen

[1]) Über diese Untersuchung, die auch auf die anderen Platinmetalle ausgedehnt worden ist, soll später berichtet werden.

Glashahn verschlossene, schwer schmelzbare Glasröhre, die mittels eines Rückschlagventils und einer mit echtem Blattgold gefüllten Kugelröhre mit einer Sprengelschen Quecksilberpumpe verbunden wurde. Im Vakuum wurde nun die Röhre in ihrer ganzen Länge gleichmäßig stark erhitzt. Wir konnten aber weder die geringste Menge von Gas auspumpen, noch nach dem im Vakuum erfolgten Erkalten eine Gewichtsveränderung der Schiffchen konstatieren. Diese Tatsachen müssen als schöner Beweis dafür gelten, daß das Palladium unter den von uns gewählten Bedingungen rein und frei von irgend welchen Gasen erhalten worden ist.

Diese Methode lieferte uns folgende Zahlen: [1])

$O = 16{,}00$; $H = 1{,}008$; $N = 14{,}01$; $Cl = 35{,}45$; $[NH_3]_2Cl_2 = 104{,}968$.[2])

Nr.	Angewandt g $Pd[NH_3]_2Cl_2$	Gefunden g Pd	Gefunden % Pd	Atomgewicht
1.	1,83034	0,92197	50,372	106,58
2.	1,73474	0,87433	50,401	106,67
3.	1,91532	0,96524	50,396	106,64
4.	2,68544	1,32868	50,416	106,78
5.	3,23840	1,63175	50,387	106,61
6.	2,94682	1,48493	50,391	106,62
7.	1,83140	0,92296	50,396	106,65

Die Resultate werden mit denen der zweiten Bestimmungsreihe besprochen werden.

Zweite Bestimmungsmethode.

R. Amberg[3]) hat kürzlich den Palladiumgehalt des Palladosamminchlorids behufs Feststellung des Atomgewichts

[1]) Diese Werte sind auf den luftleeren Raum reduziert, wobei ich dieselben spezifischen Gewichte angenommen habe, wie R. Amberg, a. a. O. Ein in der Dissertation von A. Krell übersehener Druckfehler, auf den mich Herr Dr. Amberg freundlichst aufmerksam machte, wird hiermit korrigiert.

[2]) Bericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1908.

[3]) A. a. O.

auf elektrolytischem Wege[1]) ermittelt. Da die von ihm mitgeteilten Resultate an Konstanz nichts zu wünschen übrig ließen, habe ich gemeinschaftlich mit M. Woernle diese Methode ebenfalls zur Atomgewichtsbestimmung herangezogen, nachdem ich mich durch Vorversuche von der Brauchbarkeit des Verfahrens überzeugt hatte. Es wird daher möglich sein, einen direkten Vergleich zwischen dem Analysenmaterial von R. Amberg und dem unsrigen, sowie gleichzeitig einen solchen zwischen unseren beiden Bestimmungsmethoden zu ziehen.

Als Analysenmaterial diente das nach der oben beschriebenen Methode dargestellte Palladosamminchlorid.

Als Elektrolyt war Schwefelsäure zu verwenden. R. Amberg hat nach vergeblichen Versuchen, reine Schwefelsäure aus dem Anhydrid und Wasser darzustellen, reine von Schuchardt gelieferte Schwefelsäure jeweilig bis zu der erforderlichen Konzentration verdünnt und zur Elektrolyse verwendet, nachdem blinde Versuche ergeben hatten, daß auch bei tagelang fortgesetzter Elektrolyse derartiger Säure keine Gewichtszunahme der Kathode eintrat.

Die bei der Synthese des Wismutsulfats[2]) gesammelten Erfahrungen sprachen dagegen, daß käufliche Schwefelsäure direkt zu Atomgewichtsbestimmungen verwendet werden kann. Wir benutzten daher die von Herrn Dr. R. L. Janssen zur Atomgewichtsbestimmung des Wismuts dargestellte, uns freundlichst überlassene, reinste Schwefelsäure und destillierten die nötige Menge kurz vor dem Gebrauche fraktioniert ab.

Unter strengster Anlehnung an die von R. Amberg gegebenen Vorschriften verfuhren wir wie folgt:[3])

---

[1]) Auch ein derartiger Versuch war an und für sich nicht neu, denn H. F. Keller und E. F. Smith, a. a. O., sowie A. Joly und E. Leidié, a. a. O., haben sich bereits elektroanalytischer Methoden zur Bestimmung des Atomgewichts von Palladium bedient. Allerdings hat erst R. Amberg, a. a. O, eine brauchbare Methode ausgearbeitet.

[2]) A. Gutbier u. R. L. Janssen, dies. Journ. [2] 78, 421 (1908).

[3]) Eine ausführlichere Beschreibung des Analysenvorganges oder eine Zeichnung des von uns verwendeten Apparats erscheint überflüssig, da wir uns bis in die kleinsten Details an die Vorschriften von R. Amberg hielten und daher auf seine Arbeit verweisen können.

Palladosamminchlorid wurde in einem tarierten Wägeglase bei 105°—110° zum konstanten Gewichte getrocknet und dann in einem Becherglase unter Rühren in etwas stärkerer Schwefelsäure, als sie zur Elektrolyse gebraucht wurde, gelöst, wobei man die Säure bis auf höchstens 80° erwärmte. Die klare Lösung wurde in eine gewogene Platinschale[1]) quantitativ übergeführt; als Anode diente eine polierte Scheibenelektrode aus 10% Iridium enthaltenden Platin, die mit fünf Löchern und einem starken Zuführungsdrahte versehen ist, also vollständig der von R. Amberg vorgeschlagenen entspricht. Man erwärmte den Schaleninhalt auf 60°—65° und schaltete bei mindestens 600 Touren des Rührers 0,05 bis 0,04 Amp. ein.

R. Amberg hat nachgewiesen, daß als wesentliches Kennzeichen für den Verlauf der Ausfällung der Gang des Voltmeters zu beobachten ist, daß die Elektrodenspannung nicht über ungefähr 1,25 Volt steigen darf, wenn man auf einen zusammenhängenden Niederschlag rechnen will, da oberhalb dieser Spannung Wasserstoff in kleinen Bläschen entwickelt wird und das Metall schwammig auszuscheiden vermag, und daß also die Fällung des Palladiums mit einer Metalltrennung, der des Palladiums von Wasserstoff, gleichbedeutend ist.

Unsere Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Befunde. Wir verfuhren also weiter nach R. Ambergs Angaben, verkleinerten die Stromstärke in dem Maße, in dem nach der Abscheidung der Hauptmenge des Metalls die Spannung von etwa 0,75 Volt an stieg, mittels eines Vorschalt- und eines Nebenschlußwiderstands und hielten die Spannung unterhalb 1,25 Volt, bis die kleinste Stromstärke von 0,01 bis 0,02 Amp. erreicht war. Tatsächlich ist dann die Abscheidung praktisch vollständig.

Die Schale blieb noch so lange der Einwirkung des Stromes ausgesetzt, bis sie sich auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte. Dann wurde der Strom unterbrochen, was ohne Gefahr geschehen kann, da, wie schon R. Amberg angegeben

[1]) Eine mattierte Classensche Schale, die jedesmal bei der Temperatur getrocknet wurde, bei der später das Palladium getrocknet werden sollte.

hat, eine Rücklösung des Metalls nicht nachweisbar ist. Man goß die Flüssigkeit aus der Schale aus, spülte letztere mit Wasser und dann mit Alkohol[1]) quantitativ aus, trocknete sie außen mit einem Lederlappen ab und erwärmte sie wohlbedeckt im Porzellantrockenschranke auf Temperaturen zwischen 110° und 120° bis zur Gewichtskonstanz. Man ließ die Schale natürlich stets im Exsikkator erkalten. Daß die abgegossene Flüssigkeit frei von Palladium war, wurde durch Prüfung mit Kaliumjodid nachgewiesen.

So wurden folgende, ebenfalls auf den luftleeren Raum reduzierte Resultate erhalten:

$O = 16{,}00$; $H = 1{,}008$; $N = 14{,}01$; $Cl = 35{,}45$; $[NH_3]_2Cl_2 = 104{,}968$.

Nr.	Angewandt g $Pd[NH_3]_2Cl_2$	Gefunden g Pd	Gefunden % Pd	Atomgewicht
8.	1,02683	0,51749	50,397	106,65
9.	1,22435	0,61708	50,401	106,66
10.	1,46735	0,73944	50,393	106,63
11.	0,59796	0,30139	50,403	106,67
12.	2,64584	1,33329	50,392	106,63

Bei der Betrachtung der mitgeteilten zwölf Analysenresultate findet man, daß zwei Bestimmungen der ersten Reihe abweichende Zahlen geliefert haben: die erste Bestimmung ergibt den niedrigsten, den vierte den höchsten Wert. Der ersten Analyse haben wir von vornherein[2]) nicht die gleiche Bedeutung beigelegt wie den übrigen, da sie uns, obwohl mit der gleichen Sorgfalt wie die übrigen ausgeführt, nach allen vorbereitenden Versuchen und Analysen doch nur als Vorversuch galt und daher nicht die gleiche Beurteilung erfahren konnte. Anders steht es aber mit dem Resultate der vierten Bestimmung; wir haben keine Erklärung finden können, welcher Ursache dieser hohe Wert entsprungen ist. Da diese Zahl durch keine andere Analyse bestätigt worden ist, schalte

[1]) Bereitet und aufbewahrt in der von P. Köthner, Ann. Chem. 319, 1 (1901), beschriebenen Weise.

[2]) Vgl. A. Krell, Inaug.-Diss., S. 47.

ich sie, wie die erste, aus den folgenden kurzen Betrachtungen aus.

In der ersten Bestimmungsreihe lieferten 11,66668 g Palladosamminchlorid 5,87921 g Palladium. Somit ergibt sich aus dieser Reihe für das Atomgewicht des Palladiums als arithmetisches Mittel die Zahl 106,64, als wahrscheinlicher Wert 106,63.

Bei der zweiten Bestimmungsreihe wurden 6,96233 g Palladosamminchlorid angewandt und 3,50869 g Palladium gewonnen. Hieraus berechnet sich für das Atomgewicht das arithmetische Mittel zu 106,65 und der wahrscheinliche Wert zu 106,64.

Die Übereinstimmung der Resultate ist so befriedigend, daß die beiden Bestimmungsreihen unbedenklich vereinigt werden können. Dann ergibt sich, daß 18,62901 g Palladosamminchlorid 9,38790 g Palladium geliefert haben. Das Atomgewicht des Palladiums berechnet sich demgemäß zu 106,635.

Eine eingehende Diskussion des hier aufgestellten Wertes kann von meiner Seite erst erfolgen, wenn die Analysen des Palladosamminbromids zu Ende geführt sind.

Erlangen, im November 1908.

Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren;

von

B. Holmberg.

(III. Mitteilung.)

In den beiden vorigen Mitteilungen[1]) habe ich über Säuren berichtet, welche die allgemeine Formel $R.O.CO.OCH_2COOH$ haben, nur daß Sauerstoff in dem Kohlensäurerest durch Schwefel substituiert ist, und jetzt möchte ich hier die entsprechenden amidierten Thiocarbonglykolsäuren behandeln.

Wird Sauerstoff in dem Carbaminrest der Carbaminglykolsäure $NH_2.CO.OCH_2COOH$ durch Schwefel substituiert, bekommt man drei neue Säuren: $NH_2.CO.SCH_2COOH$, Amido-β-thiocarbonglykolsäure[2]), Carbaminthioglykolsäure, $NH_2.CS.OCH_2COOH$, Amido-Δ-thiocarbonglykolsäure, Thiocarbaminglykolsäure, und $NH_2.CS.SCH_2COOH$, Amidodithiocarbonglykolsäure, Dithiocarbaminglykolsäure (oder richtiger Thiocarbaminthioglykolsäure).

Von der wahrscheinlich nicht existenzfähigen schwefelfreien Carbaminglykolsäure ist der Äthylester von J. Thiele und F. Dent[3]) dargestellt worden, und von den geschwefelten Säuren ist die Carbaminthioglykolsäure schon seit langem bekannt, sowie auch einige Derivate der Dithiocarbaminglykolsäure, wie ich weiter unten erwähnen werde.

Carbaminthioglykolsäure.

Diese Säure wurde zuerst von P. Klason[4]) dargestellt, und zwar durch Behandeln von rhodanessigsauren Salzen mit nicht zu konzentrierter Chlorwasserstoffsäure; die Rhodanessig-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 264 und [2] 75, 169.

[2]) Wegen dieser Nomenklatur siehe dies. Journ. [2] 75, 170.

[3]) Ann. Chem. 302, 263. [4]) Ber. 10, 1350.

säure nimmt hierbei 1 Molekül Wasser auf und geht in die Carbaminthioglykolsäure über. Weiße Tafeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 132°—134°. Bei dem Schmelzen tritt Zersetzung ein, wobei wenigstens ein Teil von der Säure in das Anhydrid übergeht. K-, Ba- und Ca-Salze, Methyl- und Äthylester und qualitative Reaktionen werden beschrieben. Durch Alkali wird die Säure in Thioglykolsäure, Kohlensäure und Ammoniak zersetzt; dieselbe Spaltung tritt bei Erhitzen in wässeriger Lösung ein; ist dabei Chlorwasserstoffsäure anwesend, bildet sich auch das Anhydrid, und dies in um so größerer Menge, je konzentrierter die Säure ist. — Etwa zu gleicher Zeit wie Klason erhielt M. Nencki[1]) die Carbaminthioglykolsäure beim Eindampfen einer Lösung von Chloressigsäure und Rhodanwasserstoffsäure in Wasser, was natürlich prinzipiell dieselbe Reaktion, wie die von Klason beschriebene ist. — Die Affinitätskonstante wurde von W. Ostwald[2]) zu $K = 0{,}0246$ bestimmt.

Das Anhydrid der Carbaminthioglykolsäure, die alte sogenannte Senfölessigsäure, wurde zuerst von W. Heintz[3]) durch Erhitzen von Rhodanessigester mit Chlorwasserstoffsäure erhalten. Später erhielt J. Volhard[4]) es durch Kochen von Pseudothiohydantoïn, bez. Chloressigsäure und Schwefelharnstoff, mit Mineralsäuren, wobei die Imidgruppe weghydrolysiert wird P. Klason[5]) zeigte dann, daß die von Heintz erhaltene Verbindung mit der Volhardschen Senfölessigsäure identisch ist und beschrieb die Säure und einige ihrer Salze näher. Erst C. Liebermann[6]) stellte indessen ihre Konstitution als Diketothiazolidin, und somit als inneres Anhydrid der Carbaminthioglykolsäure, fest, und diese Formel wurde dann durch Arbeiten von A. Hantzsch[7]) und seinem Schüler L. Arapides[8]) sowie von R. Andreasch[9]) weiter begründet.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 16, 11. Siehe auch H. Beckurts u. G. Frerichs, Chem. Centralbl. 1900, I S. 589 und dies. Journ. [2] 66, 172.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. 3, 180.

[3]) Ann. Chem. 136, 232. [4]) Dies. Journ. [2] 6, 8.

[5]) Ber. 10, 1351. [6]) Ber. 12, 1588.

[7]) Ber. 20, 3118. [8]) Ann. Chem. 249, 27.

[9]) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien. Math.-nat. Kl. 98, S. 56 (1889).

Das Anhydrid hat schwach saure Eigenschaften und durch Messung des Leitvermögens für Elektrizität bestimmte W. Ostwald[1]) seine Affinitätskonstante zu ca. $K = 0{,}000024$.

Die Carbaminthioglykolsäure ist also schon gut charakterisiert, und nur der Vollständigkeit wegen stellte ich sie auch durch Umsatz zwischen Monochloracetat und Ammoniumthiocarbamat (aus Ammoniak und Kohlenoxysulfid in Alkohollösung) dar. Zu einer Lösung von 28 g mit Soda neutralisierter Monochloressigsäure in 50 g Wasser wurden 27 g Ammoniumthiocarbamat in fester Form gesetzt. Die Reaktion begann sogleich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, so daß das Gemisch gekühlt werden mußte. Am folgenden Tag wurde die Lösung mit Schwefelsäure sauer gemacht; sie hielt sich dabei übersättigt, aber beim Reiben mit einem Glasstab schied sich die Carbaminthioglykolsäure als weiße Blättchen aus. Ausbeute 27 g. Die Mutterlauge enthielt Thioglykolsäure, welche sich durch Zersetzung von einem kleinen Teil der Carbaminthioglykolsäure gebildet hatte. — Die Angaben von Klason über die Säure kann ich durchaus bestätigen. Nur fand ich einen etwas höheren Schmelzpunkt: 139°—139,5° unter Zersetzung (Nencki gibt 143° an).

0,1810 g Substanz gaben 0,3125 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	23,72	23,71 %.

Die Zersetzung der Säure in alkalischer Lösung geht so schnell, daß ich sie mit $^1/_{10}$ n-Baryt und Phenolphtaleïn nicht titrieren konnte.

Die Affinitätskonstante habe ich von neuem bestimmt und dabei einen etwas höheren Wert als Ostwald bekommen. In der Tabelle bedeuten: v die Verdünnung in Litern, μ das molekulare Leitvermögen in $\frac{1}{\text{cm Ohm}}$, $m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ den Dissoziationsgrad und $K = 100\,k = 100\,\frac{m^2}{v(1-m)}$ die Affinitätskonstante. $\mu_\infty = 382$ (geschätzt).

[1]) A. a. O., S. 181.

v	μ	100 m	K
16	24,14	6,82	0,0266
32	33,74	8,83	267
64	46,61	12,20	265
128	64,26	16,82	266
256	87,21	22,83	264
512	117,25	30,69	265

$K = 0{,}0266.$

Daß die Säure von den Elektroden angegriffen wurde, konnte ich hier nicht konstatieren. Dies war aber bei den anderen Thiocarbaminglykolsäuren der Fall, und da ich bei ihnen die elektrischen Messungen durch Diazoessigesterversuche kontrolliert habe, machte ich auch hier ein paar solche Versuche. Bekanntlich[1]) zersetzt sich der Diazoessigester in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Wasserstoffionen in Glykolsäureester und Stickstoff. Die Reaktion ist streng monomolekular und die Geschwindigkeitskonstante ist proportional der Wasserstoffionkonzentration. Bedeutet C die Geschwindigkeitskonstante der Diazoessigesterzersetzung, a die in einem Versuche entwickelte Gesamtmenge Stickstoff und x die nach der Zeit t (in Minuten) entwickelte Menge, hat man bei $+25^0$ für eine Säure HA bei der Verdünnung v Liter:

$$C = \frac{1}{0{,}4343\,t} \log \frac{a}{a-x} \quad \text{und} \quad C = 38{,}5\,[H\cdot].$$

Weiter sind:

$$[H\cdot] = [A'] = \frac{1}{v} - [HA] \text{ oder } [HA] = \frac{1}{v} - [H\cdot];$$

und:

$$K = 100\,k = 100\,\frac{[H\cdot]\,[A']}{[HA]},$$

also:

$$K = 100\,\frac{C^2}{38{,}5\left(\frac{38{,}5}{v} - C\right)}.$$

Zwei Serien wurden gemacht. Wie ersichtlich stimmen die so erhaltenen Werte auf K sehr gut mit dem oben erhaltenen überein.

---

[1]) G. Bredig und W. Fraenkel, Zeitschr. Elektroch. **11**, 525 (1905); W. Fraenkel, Zeitschr. phys. Chem. **60**, 202 (1907). Wegen der Ausführung der Versuche siehe auch E. Spitalsky, Zeitschr. anorg. Chem. **54**, 265 (1907).

Serie I. Katalysator $^1/_{128}$ Mol Säure (im Liter) $a = 42{,}07$ ccm			Serie II. Katalysator $^1/_{256}$ Mol Säure (im Liter) $a = 42{,}35$ ccm		
t	$a - x$	C	t	$a - x$	C
2,5	37,05	0,0508	3	38,20	0,0344
6	31,08	505	7	33,29	344
9	26,76	503	12,5	27,67	340
13	21,90	502	18	22,92	341
18	17,04	502	24	18,63	342
24	12,75	497	33	13,73	341
33	8,10	499	48	8,17	343
		$C = 0{,}0502$			$C = 0{,}0342$
	$K = 0{,}0261.$			$K = 0{,}0261.$	

In Zusammenhang mit der Zersetzlichkeit der Säure steht, daß ich nicht durch Reaktionen zwischen Ammoniumthiocarbamat und Monochloressigester oder Monochloracetamid den Carbaminthioglykolsäureester, bezw. -amid, darstellen konnte, sondern nur (zum Teil gasförmige) Zersetzungsprodukte erhielt, welche ich nicht näher untersuchte.

Thiocarbaminglykolsäure.

Diese Säure wird nach der Gleichung

$H_4NOCOCH_2O.CS.SC_2H_5 + H_3N = H_4NOCOCH_2O.CS.NH_2 + C_2H_5SH$

durch Zersetzung von Äthyl-α, Δ-dithiocarbonglykolsäure mit Ammoniak erhalten, wie ich schon bei dieser Säure kurz erwähnte.[1]) Das Ammoniumsalz wird mit Schwefelsäure zerlegt und die Thiocarbaminglykolsäure aus der Lösung mit Äther extrahiert. Weiße Tafeln oder Blätter von Schmelzpunkt 111°—112°. In Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich.

0,3108 g Substanz gaben 0,3060 g CO_2 und 0,1050 g H_2O.
0,1783 g Substanz gaben 0,3100 g $BaSO_4$.
0,2781 g Substanz gaben (Kjeldahl) H_3N, entsprechend 20,20 ccm 0,1005 n-HCl.

	Berechnet:	Gefunden:
C	26,64	26,85 %
H	3,73	3,78 „
S	23,72	23,87 „
N	10,39	10,25 „.

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 179.

Die Säure läßt sich ohne weiteres mit Alkali und Phenolphtaleïn titrieren.

0,2531 g Säure verbrauchten 16,36 ccm 0,1140 n-Natronlauge.

0,1689 g Säure verbrauchten 12,62 ccm 0,0992 n-Barytlauge.

Äquiv.-Gew. berechnet 135,1 — gefunden 125,7; 134,9.

Die Affinitätskonstante wurde erst in gewöhnlicher Weise durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Die Säure wurde ein wenig von den Elektroden angegriffen, was sich auch in der Tabelle merkbar macht. $\mu\infty = 382$ (geschätzt).

v	μ	100 m	K
16	49,4	12,9	0,120
32	67,1	17,6	117
64	90,5	23,7	115
128	120,0	31,4	112
256	156,2	40,9	111
512	197,8	51,8	108
1024	244,5	64,0	111

K = 0,113.

Diazoessigesterversuche ergaben einen etwas kleineren Wert.

Serie I.

Katalysator $^1/_{256}$ Mol Säure (im Liter)

$a = 36{,}40$ ccm

t	$a - x$	C
2	32,25	0,0605
5	26,80	612
9	20,92	615
13	16,38	614
18	12,30	603
		$C = 0{,}0610$

K = 0,108.

Serie II.

Katalysator $^1/_{512}$ Mol Säure (im Liter)

$a = 40{,}45$ ccm

t	$a - x$	C
3	36,05	0,0384
6,5	31,42	389
11	26,40	388
17	20,98	386
24	16,09	384
33	11,56	380
		$C = 0{,}0385$

K = 0,105.

Die Salze der Thiocarbaminglykolsäure sind wenig charakteristisch.

Das Ammoniumsalz wurde bei früherer Gelegenheit[1]) beschrieben. Das Natriumsalz, $NaOCOCH_2O.CS.NH_2$, wurde beim Eindunsten einer mit Soda neutralisierten Lösung der Säure in Exsikkator über Schwefelsäure als feine, weiße Nadeln erhalten. Es ist sehr hygroskopisch und wurde exsikkatortrocken analysiert:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 179.

0,5215 g Salz gaben 0,2353 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	14,66	14,63 %.

Die Lösung des Baryumsalzes trocknete an der Luft oder im Exsikkator zu einem amorphen Glas ein.

Das Anhydrid der Säure versuchte ich erst durch Eindunsten einer Lösung derselben in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade darzustellen, aber nur unveränderte Säure blieb zurück. Dagegen entsteht es durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Die Thiocarbaminglykolsäure wurde darin gelöst, und da bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion eintrat, wurde die Lösung gelinde erwärmt, was zum Ziel führte. Gleichzeitig färbte sich das Gemisch rotbraun wegen Bildung von anderen Zersetzungsprodukten. Bei freiwilligem Verdunsten an der Luft schied sich schließlich das Anhydrid als weißes, kristallinisches Pulver aus, welches nach Absaugen und Waschen mit etwas Äther beinahe völlig rein war. Es schmilzt bei 143° unter Zersetzung und ist ziemlich löslich in Wasser.

0,2474 g gaben (Dumas) 24,9 ccm N_2 bei + 13° und 754 mm (über Wasser).

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,99	11,74 %.

Gemäß der Entstehung ist es natürlich als Oxazolderivat $CO.CH_2.O.CS.NH$ aufzufassen, und wegen des Imidwasserstoffs hat es schwach saure Eigenschaften. Es löst sich in Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung und läßt sich mit Barytlauge und Phenolphtaleïn titrieren.

0,1847 g Substanz verbrauchten 15,60 ccm 0,0992 n-Baryt.

Äquiv.-Gew. berechnet 117,1 — gefunden 119,3.

Leider ist die Ausbeute bei der Darstellung so klein, daß eine weitere Untersuchung nicht in Frage kommen konnte.

Wie aus der Darstellung und aus dem Verhalten beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure hervorgeht, ist die Thiocarbaminglykolsäure ziemlich beständig. Indessen wird sie beim Kochen in neutraler oder noch schneller in alkalischer Lösung völlig zersetzt. Dabei entstehen Glykolsäure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak.

Umwandlung der Thiocarbaminglykolsäure in die Carbaminthioglykolsäure.

Werden Xanthogenamide mit Halogenalkylen erhitzt, so gehen sie in Thiocarbaminsäureester über, gemäß der Bruttogleichung:

$$R_1O.CS.NH_2 + XR_2 = R_2S.CO.NH_2 + XR_1.$$ [1])

Ist hier $R_1 = R_2$, so bekommt man einfach eine Umlagerung der einen Isomeren in die andere, und es sollte somit möglich sein, die Carbaminthioglykolsäure durch Behandlung der Thiocarbaminglykolsäure mit einer Monohalogenessigsäure darzustellen.

Der Versuch wurde mit Bromessigsäure ausgeführt: 5 g von jeder Säure wurden gemischt und auf dem Wasserbad erhitzt. Das Gemisch schmolz zuerst, aber bald begann die Schmelze weiße Kristallblätter auszuscheiden, so daß sie allmählich zu einem dicken Brei erstarrte. Nach einer Stunde wurde die Masse mit hinreichend viel Wasser behandelt, wobei sie in Lösung ging; eine sehr unbedeutliche Trübung wurde durch Filtrieren beseitigt. Nach Eindunsten kristallisierte dann die Carbaminthioglykolsäure in weißen Blättchen aus. Schmelzpunkt 139°—140° unter Zersetzung.

0,2296 g Substanz gaben 20,6 ccm N_2 (+ 15° und 758 mm).

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,39	10,43 %.

Gemäß ihrer Konstitution wurde die Säure durch Alkali in Thioglykolsäure usw. zersetzt, welche in gewöhnlicher Weise nachgewiesen wurde. Die Thiocarbaminglykolsäure verhält sich also Halogenestern gegenüber wie andere Δ-Thiokohlensäurederivate (Carbothionverbindungen). Über den Mechanismus der Reaktion möchte ich mich nicht äußern, sondern verweise an die zitierten Abhandlungen.

---

[1]) Wheeler u. Barnes, Amer. Chem. Journ. 24, 424 (1900). — Wie E. Biilmann, Oversigt over det kgl. danske Vidensk. Selskabs Forhandl. 1907, S. 83—104, gezeigt hat, reagieren stickstofffreie Thiokohlensäureester, wie z. B. die Xanthogenessigsäure, $C_2H_5O.CS.SCH_2COOH$, in derselben Weise.

Dithiocarbaminglykolsäure.

Diese Säure wird durch Umsatz zwischen Chloracetat und Ammoniumdithiocarbamat erhalten. 1 Mol. Chloressigsäure wird in nicht zu viel Wasser gelöst, mit Soda neutralisiert und dann mit 1 Mol. Thiocarbamat in fester Form versetzt. Die Reaktion beginnt sogleich unter schwacher Wärmeentwicklung; Kühlung ist jedoch kaum nötig. Nach ein paar Stunden wird die Lösung mit Schwefelsäure sauer gemacht, wobei die Dithiocarbaminglykolsäure sich als kleine weiße Blätter abscheidet. Ausbeute fast quantitativ. Wegen des leichten Überganges in Anhydrid soll die Säure möglichst schnell abfiltriert werden. Aus derselben Ursache ist es nicht vorteilhaft, sie aus Wasser zu kristallisieren, sondern am besten wird sie durch Fällen mit Chloroform aus Acetonlösung gereinigt. Hierdurch erhält man sie als kleine breite Nädelchen oder Blättchen von blendend weißer Farbe. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Äther und fast gar nicht in Chloroform. In Wasser bei Zimmertemperatur ist die Löslichkeit etwa 1:37. Beim Erhitzen färbt sie sich bei ca. 100° etwas grau und schmilzt ziemlich scharf bei 136°—137° zu einer gelben Flüssigkeit. Einige Minuten bei dieser Temperatur gehalten, beginnt sie unter Gasentwicklung wieder fest zu werden und schmilzt dann von neuem bei 168°—169° unter Zersetzung; sie ist also bei dem Erhitzen in das weiter unten erwähnte Anhydrid übergegangen.

0,2416 g Substanz gaben 0,2117 g CO_2 und 0,0767 g H_2O.
0,2011 g Substanz gaben 0,6162 g $BaSO_4$.
0,3673 g Substanz gaben 30,5 ccm N_2 (+ 23° und 758 mm).

	Berechnet:	Gefunden:
C	23,81	23,90 %
H	3,33	3,55 „
S	42,41	42,07 „
N	9,29	9,31 „.

Die Säure läßt sich mit Barytlauge und Phenolphtaleïn titrieren; der Umschlag ist jedoch nicht völlig scharf, weil die Säure durch das Alkali ein wenig zersetzt wird.

0,1923 g Säure verbrauchten 15,10 ccm 0,0850 n-Baryt.
0,2581 g Säure verbrauchten 17,86 ccm 0,0992 n-Baryt.
Äquiv.-Gew. berechnet 151,2 — gefunden 149,8; 149,9.

Bei der großen Unbeständigkeit der Säure in wäßriger Lösung schien es aussichtslos, die Affinitätskonstante bestimmen zu können. Ich habe indessen mein bestes getan und teile die Resultate mit, so wie sie sind.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen werden ungenau, nicht nur weil die Säure sich anhydrisiert, sondern auch weil sie sehr stark durch die Elektroden zersetzt wird. Dies kann man sogar direkt sehen, denn schon nach der ersten Messung war die anfangs klare Lösung in der Nähe von den Elektroden stark opaleszierend. Es ist also leicht begreiflich, daß die „Konstante" schnell fällt in den Serien. Zwei Serien wurden gemacht. $\mu_\infty = 382$ (geschätzt).

v	μ	100 m	K
16	33,6	8,8	0,053
32	46,0	12,0	52
64	62,6	16,4	50
128	83,7	21,9	48
256	110,1	28,8	46
512	142,2	37,2	44
32	46,2	12,1	52
64	62,4	16,3	50
128	83,4	21,8	48
256	109,0	28,5	45
512	139,8	36,6	41
1024	175,8	46,0	38

Nicht viel zuverlässigere Resultate gab die Diazoessigestermethode. Wegen der Anhydrisierung nehmen die Geschwindigkeitskonstanten beständig ab; die Affinitätskonstante wird aus den ersten Werten von C bestimmt.

Katalysator $^1/_{256}$ Mol Säure (im Liter)

$a = 37{,}15$ ccm

t	$a - x$	C
3	32,38	0,0458
6	28,80	454
11	22,70	448
16	18,16	447
22	14,00	444
30	9,85	442

$C = 0{,}0458$. $K = 0{,}052$.

Katalysator $^1/_{512}$ Mol Säure (im Liter)

$a = 36{,}90$ ccm

t	$a - x$	C
5	31,94	0,0289
11	26,92	287
18	22,16	283
27	17,23	282
39	12,44	279
54	8,34	275

$C = 0{,}0289$. $K = 0{,}047$.

Als wahrscheinlichsten Wert setze ich $K = 0{,}05$.

Die Affinitätskonstanten der drei Amidothiocarbonglykolsäuren sind also:

$HOCOCH_2S.CO.NH_2$	$K = 0{,}026$
$HOCOCH_2O.CS.NH_2$	0,11
$HOCOCH_2S.CS.NH_2$	0,05.

Ohne diese Zahlen näher zu diskutieren, will ich nur darauf hinweisen, daß die stärkste Säure am wenigsten zu Anhydridbildung geneigt ist, was von Interesse für eventuelle stereochemische Spekulationen sein kann.

Das Natriumsalz, $NaOCOCH_2S.CS.NH_2 + H_2O$, wurde durch Neutralisieren der Säure mit berechneter Menge Soda dargestellt. Bei freiwilligem Eindunsten seiner Lösung schied es sich schließlich als kleine weiße Kriställchen ab. Es wurde lufttrocken analysiert.

0,4303 g Salz gaben 0,1575 g Na_2SO_4.
0,2708 g Salz gaben bei Verbrennung 0,0750 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	12,05	11,87 %
H	3,16	3,10 „ .

Das Calciumsalz, $Ca(OCOCH_2S.CS.NH_2)_2 + 2H_2O$, aus der Säure und Calciumcarbonat, kristallisiert in wohl ausgebildeten, weißen, prismatischen Tafeln. Es wurde lufttrocken analysiert.

0,3970 g Salz gaben 0,1425 g $CaSO_4$.
0,2623 g Salz gaben bei Verbrennung 0,0766 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
Ca	10,66	10,58 %
H	3,21	3,27 „ .

Das Baryumsalz konnte ich nicht kristallisiert erhalten. — Das Bleisalz scheidet sich als weiße Fällung ab, wenn die Lösung der Säure oder ihres Natriumsalzes mit Bleiacetatlösung versetzt wird. Es zersetzt sich indessen sogleich, wahrscheinlich in thioglykolsaures und rhodanwasserstoffsaures Salz, so daß es nicht rein isoliert werden konnte.

Wie schon mehrmals erwähnt, ist die Dithiocarbaminglykolsäure sehr unbeständig. In alkalischer Lösung zersetzt sie sich in Thioglykolsäure und Rhodanwasserstoff, und in saurer geht sie in ihr Anhydrid, das Rhodanin, über. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist um so größer, je sauerer

die Lösung ist, und läßt sich bequem messen. Kinetisch wird die Anhydrisierung im Zusammenhang mit anderen ähnlichen Reaktionen von Hr. H. Körner[1]) hier im Institute studiert. In diesem Fall hat er schon gefunden, daß die Reaktion in reiner Lösung der Säure monomolekular und mit der Geschwindigkeitskonstante $C = 0{,}19 \times 10^{-3}$ (Zeit in Minuten) ist (Privatmitteilung). — Auch in völlig neutraler Lösung zersetzt sich die Säure im Laufe einiger Wochen; dabei wird die Hälfte in Thioglykolsäure und Rhodanwasserstoff gespalten, die andere Hälfte anhydrisiert. Hierbei scheidet sich das Anhydrid in großen Tafeln aus, die jedoch von kleinen Spuren anderer Produkte rötlich gefärbt sind. — Wird die Säure in fester Form aufbewahrt, verändert sie sich auch allmählich: sie wird graulich und löst sich nicht mehr klar.

Über das Rhodanin.

Das Anhydrid der Dithiocarbaminglykolsäure ist eine schon lange bekannte Substanz. Es wurde früher Rhodaninsäure genannt, aber einem Vorschlag von R. Andreasch[2]) folgend, ziehe ich — besonders jetzt, wo auch das entsprechende Hydrat dargestellt ist — den Namen Rhodanin vor.

Das Rhodanin wurde zuerst von M. Nencki[3]) durch Erhitzen von Chloressigsäure mit Alkalirhodaniden erhalten (siehe die Reaktion 1 und 4) und näher beschrieben. Später wurde es in mehreren anderen Weisen synthetisiert:

1. Aus Thioglykolsäure und Rhodanwasserstoff[4]) (J. Freydl)

$$HOCOCH_2SH + CSNH = \underbrace{COCH_2S.CS.NH} + H_2O.$$

2. Aus Thiohydantoïn und Schwefelkohlenstoff[5]) (A. Miolati)

$$\underbrace{COCH_2S.C(NH).NH} + CS_2 = \underbrace{COCH_2S.CS.NH} + HNCS.$$

3. Aus Ammoniumdithiocarbamat und Chloressigester[6]) oder Chloracetamid[7]) (A. Miolati)

---

[1]) Ber. 41, 1901 (1908).
[2]) Sitzungsber. usw. 112, 994 (1903).
[3]) Dies. Journ. [2] 16, 1.
[4]) Sitzungsber. usw. 98, 65 (1890).
[5]) Ann. Chem. 162, 82. [6]) Daselbst.
[7]) Gazz. chim. ital. 23, 90 (1893).

$$C_2H_5OCOCH_2Cl + H_4NS.CS.NH_2 = \underline{COCH_2S.CS.NH} + H_4NCl + C_2H_5OH;$$

$$H_2N.CO.CH_2Cl + H_4NS.CS.NH_2 = \underline{COCH_2S.CS.NH} + H_4NCl + H_2N.$$

4. Aus Rhodanessigester und Schwefelwasserstoff[1]) (A. Miolati)

$$C_2H_5OCOCH_2SCN + H_2S = \underline{COCH_2S.CS.NH} + C_2H_5OH.$$

Nencki faßte das Rhodanin als Thioglykolsäurerhodanid auf, Liebermann, Andreasch und Hantzsch aber als Thiazolidinderivat von der oben angeführten Konstitution, und diese wird ja von den Synthesen völlig bestätigt. Die glatte Bildung des Rhodanins durch Anhydrisierung der Dithiocarbaminglykolsäure ist ein neuer Beweis dafür:

$$HOCOCH_2S.CS.NH_2 = \underline{COCH_2S.CS.NH} + H_2O.^2)$$

Hieraus ergibt sich auch die bequemste Methode zur Darstellung des Rhodanins: Die durch Umsetzen zwischen Dithiocarbamat und Chloracetat erhaltene Lösung von dithiocarbaminglykolsaurem Salz wird mit Essigsäure versetzt; die Lösung hält sich anfangs völlig klar, aber allmählich setzen sich große, dünne, gelbe Blätter des Anhydrids ab, und in etwa 24 Stunden ist Salz der Dithiocarbaminglykolsäure nicht mehr in der Lösung nachweisbar. Ausbeute quantitativ. Schmelzpunkt 168°—169° unter Zersetzung.

0,1891 g Substanz gaben 0,6588 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	48,14	47,84 %.

Wie schon Nencki zeigte, hat das Rhodanin saure Eigenschaften und löst sich daher in Alkalien und in Alkalicarbonatlösungen; mit Essigsäure kann es jedoch wieder ausgefällt werden. Mit Alkali und Phenolphtaleïn läßt es sich gut titrieren. Mun muß jedoch erst die Substanz in hinreichend viel Wasser lösen, denn versucht man, sie in Alkali zu lösen und mit einer Säure zurückzutitrieren, so bekommt man einen falschen

[1]) Ann. Chem. 162, 82.

[2]) In einer vorläufigen Mitteilung, Ber. 39, 3068, habe ich angegeben, daß sich Thioharnstoff mit Thioglykolsäure zu Rhodanin kondensiert; bei Verwendung von völlig reinem Thioharnstoff konnte ich indessen kein Rhodanin erhalten; seine Bildung in dem ersten Versuch dürfte auf Anwesenheit von Rhodaniden in dem Thioharnstoff beruhen.

Wert, weil das freie Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur das Rhodanin in Thioglykolsäure und Rhodanwasserstoff zersetzt.

0,1090 g Rhodanin verbrauchten 8,30 ccm 0,0992 n-Baryt.

Äquiv.-Gew. berechnet 133,2 — gefunden 132,4.

Die Löslichkeit des Rhodanins in Wasser bei + 25° wurde in gewöhnlicher Weise bestimmt. 49,55 ccm gesättigter Lösung verbrauchten

a) 8,45 ccm, b) 8,46 ccm 0,0992 n-Baryt,

entsprechend einer Löslichkeit von 0,0169 Mol oder 2,25 g im Liter.

Die Affinitätskonstante versuchte ich durch einen Diazoessigesterversuch zu bestimmen.

Katalysator 0,00423 Mol Rhodanin im Liter. $a = 40{,}85$ ccm.

t	$a - x$	C
27	36,30	0,00437
58	31,78	433
103	26,27	429
147	21,80	427
203	17,18	427
319	10,40	429

$C = 0{,}00430$. $K = 0{,}00030$.

Das Rhodanin ist also als Säure viel stärker, als die Senfölessigsäure, $K = 0{,}000024$, bedeutend schwächer aber als die Essigsäure, $K = 0{,}0018$. Von der letzten wird es ja auch aus seinen Salzen gefällt.

Im übrigen ist das Rhodanin durch die oben zitierten Arbeiten so gut charakterisiert, daß ich es nicht mehr zu untersuchen brauchte. Hinzufügen will ich nur, daß es sich sehr leicht in Natriumalkoholatlösung mit rotbrauner Farbe löst. Hieraus wird das Natriumsalz durch Äther als gelbe, glänzende Blättchen abgeschieden. Es ist indessen so hygroskopisch, daß es nicht ohne große Mühe analysiert werden kann. Da das Natrium an dem Stickstoff gebunden ist, reagiert es sehr träge mit Haloidestern. Wird die Reaktion durch Erwärmen unterstützt, so treten gleichzeitig verschiedene Zersetzungen ein.

Im folgenden werde ich einige Reaktionen und Verbindungen beschreiben, welche freilich schon in früheren Mitteilungen hätten behandelt werden sollen, mit denen ich aber erst jetzt fertig bin.

Das Amid der Trithiocarbondiglykolsäure $CS(SCH_2CONH_2)_2$.

Beim Versuch, dieses Amid aus dem Methylester und alkoholischem Ammoniak darzustellen, trat auch Abspaltung der Thiocarbonylgruppe ein.[1]) Dagegen läßt es sich durch Behandeln des Äthylesters mit kaltem, konzentriertem, wäßrigem Ammoniak darstellen. Der Ester wird dabei in sehr kleine, glänzende, gelbe Blättchen des Amids umgewandelt. Es ist schwer löslich in Alkohol und Wasser, besonders in der Kälte, und kristallisiert aus Wasserlösung beim Erkalten in gelben, glänzenden Blättern. Beim Erhitzen beginnt es sich bei etwa 195° zu zersetzen und ist noch bei 205° nicht geschmolzen.

0,2187 g Substanz gaben (Kjeldahl) Ammoniak, entsprechend 19,4 ccm 0,0981 n-HCl.

0,1078 g Substanz gaben 0,3390 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,52	12,22 %
S	42,88	43,18 „.

Ich stellte das Amid auch durch Umsetzen von Chloracetamid mit Kaliumtrithiocarbonat dar und erhielt es so in gelben Blättchen von ganz denselben Eigenschaften wie oben.

0,1493 g Substanz gaben 0,4680 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	42,88	43,04 %.

Das Anilinsalz der Trithiocarbondiglykolsäure $CS(SCH_2COONH_3C_6H_5)_2$.

Dieses Salz erhält man am besten in folgender Weise: 5,7 g Säure werden in etwa 75 g schwach erwärmtem Aceton gelöst und 4,7 g Anilin zugefügt, wobei das Salz sich allmählich als gelbe, glänzende Nadeln abscheidet. Es ist ziemlich löslich in Aceton, schwerer in Wasser. Schmelzpunkt 119°—119,5° unter schwacher Gasentwicklung.

0,2642 g Salz gaben (Kjeldahl) Ammoniak, entsprechend 12,80 ccm 0,0981 n-HCl.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 286.

0,2737 g Salz verbrauchten zum Neutralisieren (Indikator Phenolphtaleïn) 13,40 ccm 0,0992 n-Baryt.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,81	6,67 %.
Äquiv.-Gew.	206,2	205,9.

Versucht man, das saure Salz in derselben Weise darzustellen, kristallisiert jedoch erst das neutrale Salz rein und zum Schluß mit freier Säure gemischt heraus, wobei die letzten Reste immer schmierig sind.

Versetzt man freie Säure in heißer wäßriger Lösung mit Anilin, so bekommt man auch immer das neutrale Salz neben freier Säure, wenn das Anilin in zu kleiner Menge genommen wird. Das Salz ist jedoch nicht rein, sondern mit einem schwach gelb gefärbten Zersetzungsprodukt gemischt. Dieses erhielt ich in größerer Menge in folgender Weise: 5 g Anilinsalz wurden in 50 g heißem Wasser gelöst und die Lösung in gelindem Sieden gehalten; anfangs war sie völlig klar und intensiv gelb gefärbt, aber nach ein paar Minuten begann eine gelbliche, kristallinische Substanz sich auszuscheiden. Gasentwicklung war kaum zu bemerken, nur unbedeutende Spuren von Schwefelwasserstoff entwichen. Nach einer halben Stunde war die Zersetzung vollständig und die abgeschiedene Substanz wurde abfiltriert. Das Filtrat war farblos und enthielt Thioglykolsäure. Das feste Zersetzungsprodukt war fast unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol. Aus dem letzteren kristallisiert, erhielt ich es als kleine, glänzende, gelbliche Blättchen, welche als Phenylrhodanin identifiziert wurden. Schmelzpunkt 192°—193°.

0,1908 g Substanz gaben (Kjeldahl) 11,60 ccm N_2 (+ 16° und 734 mm).

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,71	6,81 %.

Durch Hydrolyse wird natürlich ein Teil von dem Anilin in Freiheit gesetzt, und man kann somit die Reaktion schreiben:

$$HOCOCH_2S.CS.SCH_2COOH + C_6H_5NH_2 = HOCOCH_2S.CS.NHC_6H_5 + HSCH_2COOH;$$

$$HOCOCH_2S.CS.NHC_6H_5 = CO.CH_2S.CS.NC_6H_5 + H_2O.$$

Da die Reaktion beinahe völlig quantitativ verläuft, dürfte

sie zur Darstellung von N-substituierten Rhodaninen verwendet werden können.

Das hier erhaltene Phenylrhodanin und auch andere verwandte Substanzen sind von R. Andreasch und seinen Schülern[1]) durch Kondensation von Thioglykolsäure mit Senfölen erhalten worden.

Ammoniumsalz der Äthyltrithiocarbonglykolsäure $H_4NOCOCH_2S.CS.SC_2H_5$.

Dieses Salz, welches ich zuerst als ein Zersetzungsprodukt der Säure auffaßte[2]), habe ich jetzt nach der folgenden etwas komplizierten Methode in fast quantitativer Ausbeute erhalten: 5 g Säure wurden in 10 g schwach erwärmtem Alkohol gelöst und zu 50 ccm 10 prozent. Ammoniak gesetzt, wonach die Lösung, ehe sie Zersetzungsprodukte abzuscheiden begann, mit Essigsäure schwach sauer gemacht wurde. Beim Erkalten kristallisierte dann das Ammoniumsalz der Äthyltrithiocarbonglykolsäure in großen, goldgelben, glänzenden Blättern. Ausbeute 5 g. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. Auch in Alkohol ist es löslich. Schmelzpunkt 142,5°—143°.

0,1903 g Salz gaben 0,1949 g CO_2 und 0,0860 g H_2O.

0,2298 g Salz gaben (Kjeldahl) H_3N, entsprechend 11,03 ccm 0,0981 n-HCl.

0,1779 g Salz gaben 0,5853 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	28,13	27,93 %
H	5,20	5,06 „
N	6,58	6,61 „
S	45,09	45,17 „.

Bestimmung der Affinitätskonstante der Äthyl-β-thiocarbonglykolsäure.

Diese einzige bisher dargestellte Monothiocarbonglykolsäure von der Formel $HOCOCH_2S.CO.OC_2H_5$ wurde zuerst von E. Biilmann[3]) durch Umsatz von Monochloracetat mit

---

[1]) Sitzungsber. usw. 112 (1903) und folgende Bände.

[2]) Dies. Journ. [2] 75, 186; Ber. 39, 3068.

[3]) Studier over organiske Svovlforbindelser, Dissertation, Copenhagen 1904, S. 37.

Äthylthiocarbonat (Benders Salz) erhalten. Ich stellte sie in derselben Weise dar und erhielt sie durch Ausfällen mit Schwefelsäure als farbloses Öl, welches ich nicht zur Kristallisation brachte, sondern durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser reinigte. Die Konzentration der zur Messung kommenden Lösung bestimmte ich durch Titrieren mit 0,09923 n-Baryt und Phenolphtalein. Nur bei den höchsten Verdünnungen konnte ich bemerken, daß die Säure durch die Elektroden angegriffen wurde.

$\mu_\infty = 378$ (geschätzt).

v	μ	100 m	K
15,80	31,9	8,4	0,0492
31,60	44,4	11,7	494
63,20	61,2	16,2	495
126,4	83,4	22,1	494
252,8	112,6	29,8	500
505,6	148,4	39,3	502

$K = 0{,}0496$.

Eigentümlich genug ist diese Säure also nicht viel schwächer, als die Äthyl-Δ,β-dithiocarbonglykolsäure, $HOCOCH_2S.CS.OC_2H_5$, mit der Konstante $K = 0{,}0649$.

Lund, Universitätslaboratorium, Januar 1909.

Über Fenchylderivate;

von

J. Kondakow.

(Mittteilung aus dem Laboratorium des pharmazeutischen Instituts zu Dorpat.)

Zahlreiche Untersuchungen, welche über die Haloidanhydride der Fenchyl- und Isofenchylalkohole zu verschiedener Zeit ausgeführt wurden, zeigten, daß sie zum Unterschiede von den Bornyl- und Isobornylverbindungen flüssig sind. Nur in unserem Laboratorium wurde beim Behandeln des Fenchyl-Chlorids und -Bromids aus dem l-Alkohol mit alkoholischer Kalilauge ein unzerlegbarer Rest erhalten, aus dem die festen Chlor- und Bromverbindungen ausgeschieden wurden. Dieselben sahen wir als selbständige und beständige Fenchylhaloidanhydride an, ungeachtet ihrer Ähnlichkeit mit den Bornylderivaten. Das d-Chlorid war schon längst beschrieben.[1]) Was das feste Bromid anbelangt, so ist das von uns ausgeschiedene Präparat optisch inaktiv zum Unterschiede vom festen Chlorid und hat den Schmelzpunkt von 65°. Dieses hängt vielleicht davon ab, daß wir das Bromid mittelst Bromwasserstoffsäure bereiteten. Die Existenz eines festen Chlorids, welches dem Fenchylalkohol entspricht, bezweifelt jetzt Wallach[2]), er hält dieses Chlorid für ein unreines Bornylchlorid. Obgleich einige Eigenschaften dieses festen Chlorids denen des Bornylchlorids ähnlich sind, worauf von uns schon früher die Aufmerksamkeit gerichtet war, so veranlaßte uns nichtsdestoweniger sein niedriger Schmelzpunkt (durch wiederholtes Umkristallisieren wurde er bis auf 92° gebracht), ebenso auch seine Unfähigkeit Kampfen zu bilden und die Eigenschaft, ein Gemenge von flüssigen Kohlenwasserstoffen mit sauerstoffhaltigen Verbindungen zu geben, ihn als ein Fenchylchlorid anzusehen. Der

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 11 (1900); 68, 105 (1903).

[2]) Ann. Chem. 362, 171 (1908).

Kohlenwasserstoff addiert Chlorwasserstoff, gibt ein Chlorhydrat vom Schmelzp. 32° und ist wahrscheinlich mit dem unten beschriebenen indentisch. Die sauerstoffhaltige Verbindung, welche mit dem Kohlenwasserstoff entsteht, erwies sich als ein Gemenge von Fenchylalkohol und Fenchon.

Wenn wir dabei berücksichtigen, daß das beständige Fenchylbromid auch bedeutend niedriger schmilzt (65°) als das Bornylbromid (90°), so hat unsere Annahme einige Berechtigung. Falls die Annahme bezüglich der Anwesenheit von Borneol im Fenchylalkohol auch richtig sein sollte, so müßte das Borneol beim Bearbeiten mit Haloidverbindungen des Phosphors und Haloidwasserstoffsäuren hauptsächlich Haloidhydrate des Kampfens und nur eine geringe Beimengung der Haloidhydrate des Pinens geben.[1]) Weil im Kohlenwasserstoffe aus dem beständigen Chlorid kein Kampfen vorhanden war, so muß man annehmen, daß es im Fenchen, aus den leicht zerlegbaren Fenchylhaloidhydraten, enthalten sein muß, bis jetzt hat es aber dort niemand beobachtet.

Die Aufklärung dieses Gegenstandes aufschiebend, will ich ein neues festes Fenchylchlorid, welches man in beliebiger Menge aus dem Fenchylalkohol erhalten kann, beschreiben. Dieses neue Fenchyl- oder Isofenchylchlorid (?) wird aus dem l-Fenchylalkohol vom Schmelzp. 45°, $(\alpha)_D = -12°\,5'$ gewonnen. Es hat nach dem Ausfraktionieren des höher siedenden Teiles und Ausfrieren des niedriger siedenden flüssigen Anteils die Siedetemperatur von 80°—82° bei 11 mm, den Schmelzp. 22°[2]), $d_{20°} = 1{,}004$, $(\alpha)_{D20°} = -8{,}89°$, $n_D = 1{,}4802$, $MR = 48{,}84$, $C_{10}H_{17}Cl = 48{,}88$; 20,36% Cl. Dieses Chlorid unterscheidet sich vom Chlorwasserstoffpinen dadurch, daß es nicht so sehr am Glase haftet, wie der Kindtsche Kampfer, und aus einzelnen Kristallen besteht. Seine Beständigkeit ist eine recht bedeutende, da es auf dem Wasserbade durch alkoholische Kalilauge nicht ganz in Fenchen umgewandelt wird. Bei 180° gibt es außer einem Kohlenwasserstoff noch einen flüssigen Alkohol, welcher dem Fenchylalkohol oder einem Gemenge von Fenchylalkohol mit

[1]) Wagner-Brickner, Ber. 32, 2302 (1899); Hesse, Ber. 39, 1127 (1906).

[2]) Der Schmelzpunkt liegt wahrscheinlich noch höher.

Isofenchylalkohol ähnlich ist. Dieses Fenchen hat folgende Eigenschaften: Es siedet bei 155°—160° (eine Hälfte siedet bei 155°—157°, die andere bei 157°—160°); $d_{18,5°} = 0{,}869$; $(a)_D = -29{,}49$; $n_D = 1{,}468802$; $MR = 43{,}57$. Das von Wallach[1]) vor kurzem beschriebene Fenchen aus dem Fenchylamin kann weder für einheitlich, noch für absolut rein angesehen werden, weil nach dem von Wallach angewandten Verfahren kein einheitlicher Alkohol und keine einheitlichen Kohlenwasserstoffe[2]) erhalten werden. In der Tat stellt der von ihm gewonnene Kohlenwasserstoff ein kompliziertes Gemenge vor, welches aus zwei isomeren Fenchenen, Limonen, Dipenten, Cineol und sogar Terpinen besteht.

Den aus diesem Gemische ausfraktionierten mittleren Teil von der Siedetemperatur 155°—158° hält Wallach für das „reinste bisher gewonnene d-l-Fenchen", da die bei 156°—157° siedende Fraktion das Drehungsvermögen $\alpha_D = -32° 12'$ besitzt (das größte, bis jetzt bekannte). Schon früher, im vorigen Jahre[3]), ist von uns ein Fenchen beschrieben worden mit den Eigenschaften seines Präparates; unseres war dabei zweifellos noch reiner. Unser Präparat hatte folgende Eigenschaften: Es siedete bei 155°—158°; $d_{20,4°} = 0{,}8677$; $(\alpha)_D = -39° 50'$. Das Wallachsche Präparat siedete bei 155°—158°; $d_{19°} = 0869$; $\alpha_D = -32° 12'$ (156°—157°).

Wenn man nach diesen Ergebnissen für die beste mittlere Fraktion das spezifische Drehungsvermögen berechnet, so ergibt sich für das Wallachsche Präparat $(\alpha)_D = -37°$. Was das niedrig siedende l-Fenchen mit dem bedeutenden spez. Drehungsvermögen $-55°$ anbetrifft, so kann es dem Bornylen oder Cyklen entsprechen, welches aus dem Isofenchylalkohol und Fenchylalkohol entsteht, worauf wir schon früher hingewiesen haben.[4])

Zusammen mit dem oben beschriebenen festen Monochlorhydrat entsteht, wie erwähnt, ein noch um etwa 10°

---

[1]) Ann. Chem. **362**, 174 (1908).
[2]) Daselbst **154**, 367 (1870).
[3]) Dies. Journ. [2] **75**, 541 (1907).
[4]) Chemik.-Z. **30**, Nr. 41 (1906).

niedriger schmelzendes, bei 74°—80° und 10 mm siedendes; es dreht $\alpha_D = -8° 50'$. Dieses Chlorid kann man kaum für ein selbständiges halten, vielleicht ist es identisch mit dem beschriebenen, enthält aber eine Beimengung, die seine Eigenschaften beeinflussen. Nachdem aus ihm die Chlorwasserstoffsäure abgespalten war, wurde ein Fenchen mit folgenden Eigenschaften erhalten. Es siedete bei 155°—161°; $d_{17,5°} = 0{,}868$; $(\alpha)_D = -23{,}27°$; $n_D = 1{,}468505$; $MR = 43{,}59$; berechnet für $C_{10}H_{16}$ $= 43{,}53$.

Außer dem Monochlorhydrat wurde auch dieses Mal, wie auch früher, eine gewisse Menge festes Dichlorhydrat erhalten, aus der bei 120° bei 10 mm siedenden Fraktion der Chlorprodukte. Dieses Dichlorid schmolz zum Unterschiede von den früher dargestellten um 24°—26° niedriger. Beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd gab es ein Terpin, welches aus wasserhaltigem Äther umkristallisiert, bald kurze Prismen, bald Nadeln vorstellte. Die ersteren schmolzen bei 100° bis 104°, die anderen bei 98°—99°.

Nach seinem Schmelzpunkt unterscheidet es sich von Perkins[1]) Präparat entweder dadurch, daß es die Transmodifikation oder ein Hydrat enthält, oder daß im Präparate von Perkin sich Beimengungen befinden.

Mit dem Terpin bildet sich noch ein sehr angenehm riechendes Produkt, wahrscheinlich ein Terpineol. Folglich wandelt sich das Dichlorid durch schwachalkalische Mittel in entsprechendes Terpin um, wie es scheint in das cis-Isomere; seinem Äußeren nach gleicht es dem cis-Terpin.

Welchem Kohlenwasserstoff es entspricht, ob wirklich dem Dipenten, Carvestren (Sylvestren) oder dem Terpinen, ist schwer zu sagen, weil wenig Untersuchungsmaterial vorhanden war und weil das Tatsachenmaterial sowohl über die Dihaloidhydrate, als auch über die Terpine, welche den verschiedenen monocyklischen Terpenen der Para-, Meta- und Orthoreihe entsprechen, ein lückenhaftes ist, wie die beigefügte Tabelle zeigt.

---

[1]) Journal of the chem. Soc. 91, 500 (1907).

	Cis-	Trans-
Dipentendichlorhydrat	25°	48°—50°
Dipentendibromhydrat	38°—40°	64°
Dipentendijodhydrat	50°	78,5°—81°
Terpin	102°—105°	156°—158°
Terpinhydrat	117,5°	—
Carvestrendichlorhydrat	24°—26°(?)	52,5°
Carvestrendibromhydrat	?	48°—50°, 49°, 59°—60°, 61°—64°, 48°—49°
Carvestrendijodhydrat	—	—
Carvestrenterpin	90°(?) 98°(?)	127°
Sylvestrendichlorhydrat	—	72°—73°
Sylvestrendibromhydrat	—	72°
Sylvestrendijodhydrat	—	66°—67°
Sylveterpin	—	137°
Terpinendichlorhydrat	—	50°, 51°—52° 54°
Terpinendibromhydrat	—	58°
Terpinendijodhydrat	—	76°?
Terpinenterpin	—	137°—138°

Wenn wir das oben beschriebene Dichlorhydrat für ein cis-Carvestrenderivat ansehen, da das hochschmelzende, früher beschriebene in der Tat dem Kohlenwasserstoffe entsprach, dabei noch die Transmodifikation vorstellte, so kann man diese Reihe für ergänzt ansehen, natürlich in dem Falle, wenn wir es hier mit einem Carvestrenderivat, nicht aber mit einem Terpinen- oder Dipentenderivat zu tun haben. Bezüglich der Carvestrendibromhydrate ist zu bemerken, daß die bis jetzt dargestellten Dibromhydrate eine durchaus ungleiche Schmelztemperatur besaßen. Möglicherweise hängt es davon ab, daß sie aus einem schwer trennbaren Gemenge von der Cis- und Transmodifikation bestehen.

Als bei der Darstellung der Chloranhydride des Fenchylalkohols die angeführten Ergebnisse gefunden wurden, entstand der Wunsch, auch ihm entsprechende andere Haloidanhydride darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde ein Teil des Fenchylalkohols, welcher zur Darstellung der Chloranhydride diente, in Fenchylbromid umgewandelt und dieses durch Destillation

zuerst in zwei Teile zerlegt, in einen niedrig siedenden und in einen höher siedenden. Aus der niedrig siedenden Fraktion konnte bis aufs weitere kein kristallinisches Monobromhydrat gewonnen werden, dafür wurden aus dem hochsiedenden Anteile zwei kristallinische Dibromhydrate isoliert; eines unterscheidet sich dabei völlig von den früher beschriebenen. Aus den früheren Untersuchungen unseres Laboratoriums ist bekannt, daß beim Behandeln des d-l-Fenchylalkohols[1]) oder Fenchens[2]) oder Carvestrens[3]) mit Bromwasserstoffsäure aus dem Dichlorid (49° — 51°) Dibromide[4]) von verschiedener Schmelztemperatur entstehen. Wir bekamen auch ein kristallinisches Dibromid vom höchsten Schmelzp. von 64° und dem niedrigsten von 32°, d. h. solche Resultate, die in gewissem Maße mit den bei den Dichlorhydraten beschriebenen Ergebnissen übereinstimmen. Da einige von den hochschmelzenden Dibromhydraten ihren äußeren Eigenschaften nach den Terpinenderivaten sehr ähnlich sind, z. B. in Bezug auf Schmelztemperatur, so wurden sie mit den ihnen den Eigenschaften nach ähnlichen Terpinen verglichen. Das Tatsachenmaterial dieses Vergleichs wurde schon früher veröffentlicht.[5]) Auf Grund dieser Vergleiche ergab sich, daß die Carvestrenderivate scheinbar den Terpinenderivaten näher stehen, als den Sylvestrenderivaten. Zur allseitigen Aufklärung wurden die Dibromhydrate des Fenchylalkohols untersucht; auch für diesen Fall waren sie nach dem angegebenen Verfahren dargestellt worden. Dabei wurden ganz neue Ergebnisse gewonnen, durch die Licht in unsere früheren Schlüsse und Folgerungen gebracht wurde. Dieses Mal war ein neues Dibromid erhalten worden, das im rohen Zustande bei 87°—88° schmolz. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und aus Chloroform bildete es gut entwickelte sechseckige Tafeln vom Schmelzpunkt 89°. Dieses Dibromid unterschied sich von den anderen durch seine

---

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 19 (1900). Dibromid schmilzt bei 49°.

[2]) Daselbst [2] 68, 111 (1903). Dibromid schmilzt bei 49°; 52,5°.

[3]) Daselbst [2] 68, 110 (1903). Dibromid schmilzt bei 61°—64°; 59°—60°; 56,5°.

[4]) Daselbst [2] 77, 135 (1908).

[5]) Daselbst [2] 77, 139 (1908).

außerordentliche Beständigkeit und durch sein Drehungsvermögen.

$S = 1{,}5015$; $L = 23{,}021$ (Chloroform); $d = 1{,}5$; $t = 17{,}5°$; $p = 6{,}122\,\%$; $d = 1$ dcm; $\alpha = +\,8°\,57'$; $(\alpha)_D = +\,43{,}014°$.

Durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd wird dieses Dibromid nicht in Terpin umgewandelt, sondern gibt ein ungesättigtes Monobromid. Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade entsteht gleichfalls ein Monobromid. Nur bei 180° spaltet es alles Brom ab und wandelt sich in einen nicht ganz reinen ungesättigten Körper mit ätherartigem Geruch um; es reagiert mit Brom und hat folgende Eigenschaften:

Siedepunkt: 212°—217°; $d_{18} = 0{,}925$; $\alpha_{D18°} = -\,36{,}76°$; $n_D = 1{,}47459$; $MR = 55{,}35$; berechnet für $C_{10}H_{17}OC_2H_5$ $= 56{,}36$.

Beim Behandeln dieses Körpers mit Chlorwasserstoff, um ihn in das entsprechende Dichlorhydrat umzuwandeln, verharzte der größte Teil und nur eine geringe Menge gab ein flüssiges Dichlorid, zusammen mit Äthylchlorid. Augenscheinlich ist das Dibromid identisch mit dem von Wallach[1]) unlängst beim Bromieren von Fenchen aus Fenchylamin dargestellten; doch war es weniger rein, hatte einen niedrigeren Schmelzpunkt und ein geringeres Drehungsvermögen, als unser Präparat. Wallach nimmt an, daß dieses Dibromid dem Fenchen selbst entspricht und zu seiner Charakterisierung dienen kann. Ich glaube, daß eine solche Folgerung nicht richtig ist; ich halte dieses Dibromid nicht für ein primäres Reaktionsprodukt von Brom auf das Fenchen, sondern für ein sekundäres.

Das Fenchen gibt mit Brom zuerst ein flüssiges Dibromid, welches in ein festes übergeht, infolge einer Umlagerung, oder weil der bei der Bromierung entstehende Bromwasserstoff sich an das gebildete Monobromid, das aus dem flüssigen Dibromid entstand, in anderer Richtung addiert. Weiter kann der beim Bromieren entstandene Bromwasserstoff sich an das andere Fenchen binden und ein kristallinisches Dibromid geben. Falls das Fenchen aus dem Fenchylamin Cyklen enthält, so kann es durch Bromaddierung ein festes Dibromid bilden. Das auf diese oder jene Weise entstandene Dibromid ist nicht den

[1]) Ann. Chem. 362, 182 u. 199 (1908).

früheren Dibromhydraten gleich, die den monocyklischen Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen entsprechen, da es keine solchen Kohlenwasserstoffe gibt. Es gleicht auch nicht dem Dibromid des Camphens, obgleich sein Schmelzpunkt diesem nahe liegt.[1])

Möglicherweise stellt die besprochene Verbindung eine dem Pinendibromid [Cyklendibromid] ähnliche vor. Die Entstehung einer derartigen kann man sich bei unseren Versuchen folgendermaßen vorstellen: der Fenchylalkohol oder das Fenchen reagiert mit Bromwasserstoff, wandelt sich in das Monobromid um, welches weiter ein zweites Molekül Bromwasserstoff in derselben Richtung addiert und ein Carvestrendibromhydrat bildet; falls es den Bromwasserstoff in einer anderen Richtung bindet, gibt es ein Dibromid, welches nach innerer Kondensation und Schließung des neuen Ringes in ein Cyklenderivat übergehen kann.

Zu dem beschriebenen Dibromid gedenken wir noch zurückzukehren, wenn mit ihm die noch wenig untersuchten Camphen- und Pinendibromide verglichen sein werden und Versuche gemacht sind, aus ihm Fenchocyklen darzustellen.

Jetzt lenken wir die Aufmerksamkeit darauf, daß neben dem angeführten Dibromid noch eine gewisse Menge desselben niedrig schmelzenden Dibromhydrats gebildet wird, welches früher öfter erhalten wurde. Diesmal hatte das Dibromid verschiedene Schmelztemperatur, es wurden Fraktionen von der Schmelztemperatur 58°—59° und Kristallfraktionen vom Schmelzpunkt 54°—56° erhalten. Nach dem Hinzufügen geringer Mengen des Dibromids von dem Schmelzpunkt 89° zu diesen Dibromidfraktionen erniedrigte sich der Schmelzpunkt auf 43°—70°; 50°—53°. Diese Versuche zeigten, daß die früher erhaltenen Dibromide wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener hoch und niedrig schmelzender Dibromide darstellen, d. h. aus optisch-inaktiven Cis- und Transmodifikationen,

[1]) Weil aber das Dibromid des Camphens wenig aufgeklärt ist, so kann eigentlich über eine Identität oder Verschiedenheit noch nicht entschieden werden. Ebenso kann es wegen Mangel an Tatsachen über das Dibromid des Fenchons für das erstere auch nicht als solches gerechnet werden.

die den eigentlichen Carvestrenderivaten entsprechen, bestehen. Diesen Dibromiden waren gewiß auch neue hochschmelzende Dibromide beigemengt, welche sich unserer Aufmerksamkeit entzogen hatten, da wir nicht alle Dibromide, die in unseren Händen waren, auf ihre optische Aktivität prüften. Es bleibt fürs erste nichts übrig, als anzunehmen, daß aus den Fenchylderivaten Dibromide erhalten werden, die den monocyklischen und polycyklischen Kohlenwasserstoffen entsprechen. Wenn diese Annahme einen Grund hat, so unterliegt die Reinheit des früher erhaltenen Carvestrens einem Zweifel, ebenso auch die Reinheit des Ausgangsdibromids, denn die Möglichkeit der Anwesenheit von Dipentenderivaten ist nicht ausgeschlossen. Leicht ist es möglich, daß sich das neue Dibromid als Isofenchylderivat erweist. Dann hat die Verbindung eine wesentliche Bedeutung für die Aufklärung des Umwandlungsmechanismus der Fenchylderivate.

Diese Mitteilung muß ich mit einer Berichtigung über den Isofenchylalkohol schließen. Wallach[1]) betont jetzt, daß, da dieser Alkohol zu Isofenchon oxydiert wird, er kein tertiärer sein kann, wie ich es[2]) behauptete, sondern ein sekundärer, und zweitens, daß das Fenchon und Isofenchon eine ganz verschiedene Konstitution haben.

Wallach läßt, meine Auffassung anführend, außer Acht, daß erstens von uns auf die ungeeigneten Bedingungen der Oxydation des Isofenchylalkohols zu Isofenchon nach Bertram und Helle hingewiesen wurde, was Wallach auch berücksichtigte, als er die Oxydationsbedingungen änderte. Zweitens war darauf hingewiesen, daß bei der Oxydation eine „saure und eine neutrale Substanz" entstehen.[3]) Wallach hat erst jetzt diese Säure isoliert.[4]) Drittens führt er meine Folgerung an, die später infolge von neuen Tatsachen verändert wurde, wie jeder sich aus meinen Angaben überzeugen kann, besonders aus meiner letzten Mitteilung.

Wenn wir weiter in das Wesen dieser Unrichtigkeit eindringen, so kann man nicht umhin, sie nur darauf zurück-

[1]) Ann. Chem. **362**, 198 (1908).
[2]) Dies. Journ. [2] **62**, 29 (1900).
[3]) Daselbst [2] **75**, 504 (1907).
[4]) Ann. Chem. **362**, 144 (1908).

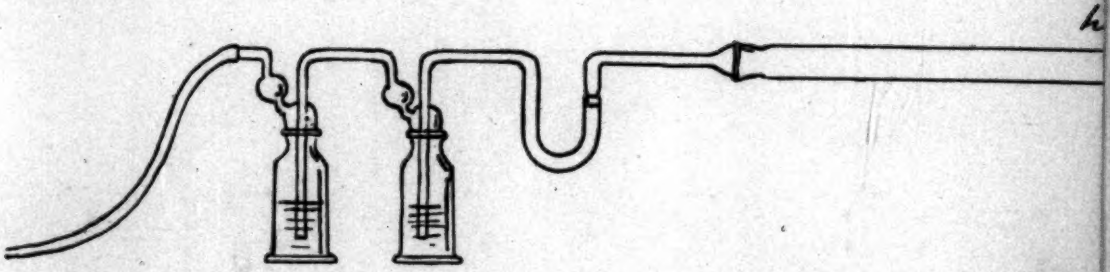
führen, daß das erste, für tertiär gehaltene Hydratationsprodukt der Kohlenwasserstoffe Fenchen oder Camphen sich als unbeständig erwies und sich zu einem sekundären Alkohol, dem Isofenchylalkohol und dem Isoborneol isomerisierte. Im intermediären Stadium der Hydratation der erwähnten Kohlenwasserstoffe liegt nach unserer Annahme auch jetzt der hypothetische tertiäre Alkohol, für welchen nicht ohne Ursache das Isoborneol und der Isofenchylalkohol, nicht nur von mir, sondern auch einer ganzen Reihe anderer Forscher, wie v. Baeyer, Wagner und Semmler angesehen wurden. Der Mechanismus einer solchen Umwandlung der Fenchene in Isofenchylalkohol durch zwei tertiäre hypothetische Alkohole war von mir im vorigen Jahre gegeben[1]), ich glaube, daß er auch den gegenwärtigen Anforderungen genügt und noch in Kraft bleibt, bis seine Ungenauigkeit nachgewiesen wird.

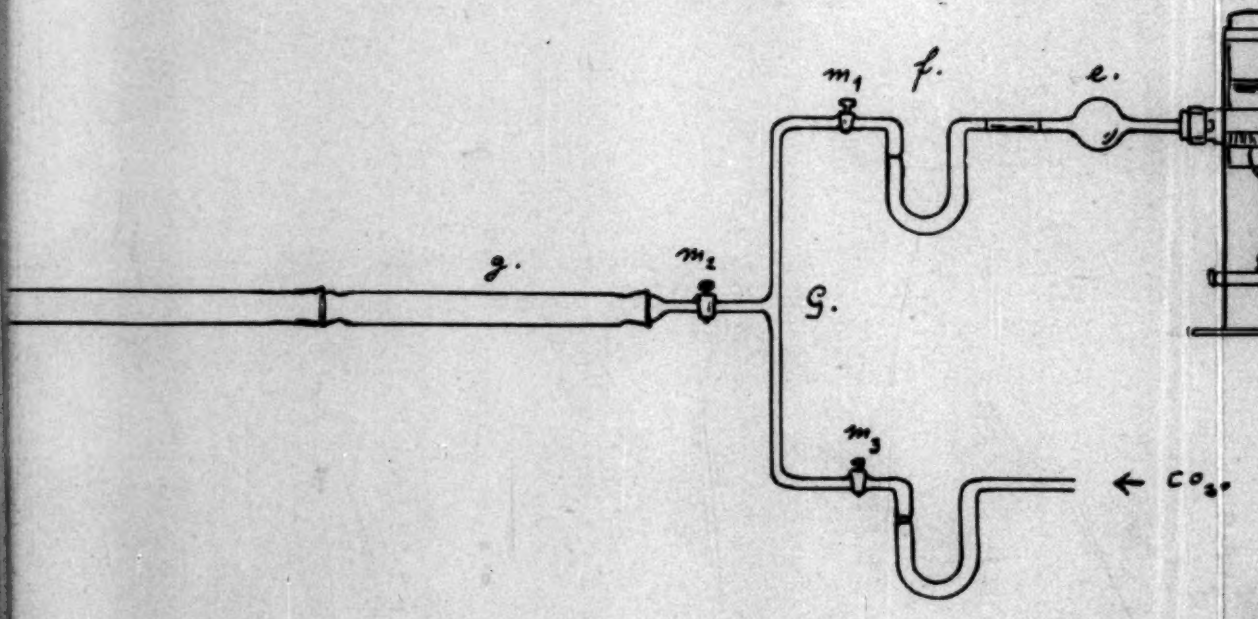
Meinem Assistenten, Hrn. I. Maisit, spreche ich für die Darstellung einiger oben angeführter Präparate meinen Dank aus.

Dezember 1908.

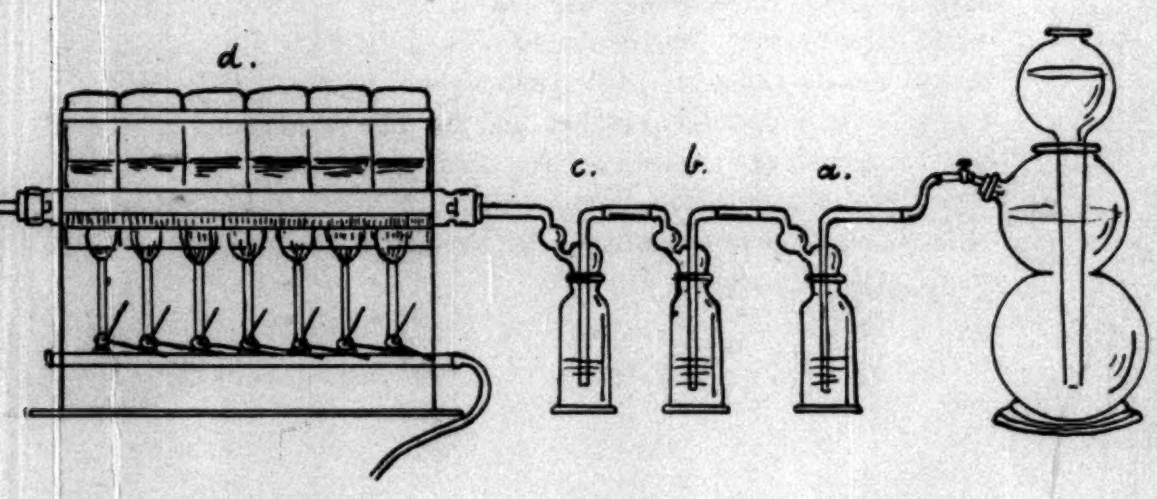
---

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 439 (1907).

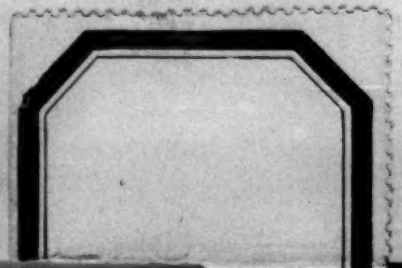


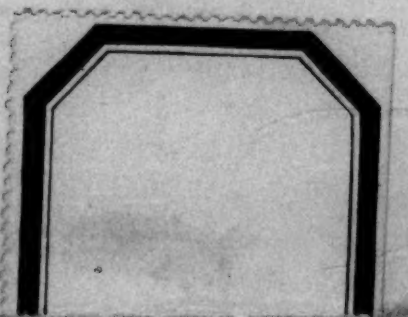


A. Gutbier.



CO_3.





Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

89. IV. Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion;[1]

von

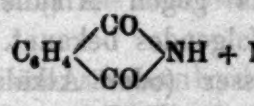
Ernst Mohr.

Über das Verhalten des Isatosäureanhydrids gegen Alkalien und gegen Baryumhydroxyd.[2]

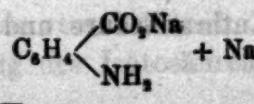
(Bearbeitet in Gemeinschaft mit **Fr. Köhler**[3]) und **H. Ulrich**).[4])

Theoretischer Teil.

Die wichtigste technische Anwendung der Hofmannschen Reaktion ist die Darstellung der Anthranilsäure aus Phtalimid nach dem Patent der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik:[5])



$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NH + NaOCl + 3NaOH =$$



$$C_6H_4\begin{matrix}CO_2Na\\NH_2\end{matrix} + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O.$$

Bei der Fortsetzung unserer früheren Versuche über die Hofmannsche Reaktion haben wir nun auch diese Anthranilsäurebildung näher untersucht. Die nächstliegende Frage war auch hier wieder wie in allen ähnlichen Fällen: Was passiert, wenn man weniger Natronlauge anwendet, als die Reaktions-

---

[1]) Frühere Mitteilungen s. dies. Journ. [2] 72, 297 (1905); 73, 177, 228 (1906).

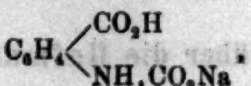
[2]) Vorläufige Mitteilungen über diesen Gegenstand: Verhandl. der naturhist.-mediz. Vereins zu Heidelberg, N. F. 9, 222 (1907); Verhandl. d. Gesellschaft Deutscher Naturforscher u. Ärzte 1907 (Dresden) II, I, 97.

[3]) Dissertation, Heidelberg 1907.

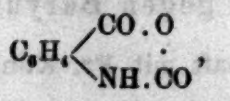
[4]) Dissertation, Dresden 1908.

[5]) Deutsches Reichs-Patent Nr. 55988; Friedländer II, 546; Ber 24, R. 484 (1891).

gleichung des Patents vorschreibt? Eine vereinzelte, recht kurze und unvollständige Angabe über solche Versuche liegt bereits in einem Patent der Höchster Farbwerke[1]) vor. In einer vorläufigen Mitteilung[2]) haben wir angegeben, daß wir nach diesem Verfahren statt des im Patent erwähnten sauren, isatosauren Natrium,

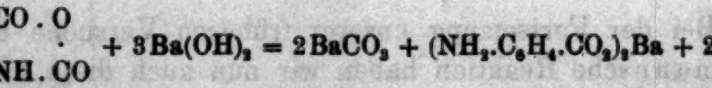


anthranoylanthranilsaures Natrium, $NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2Na$, erhielten. Bei verhältnismäßig geringfügiger Abänderung der Versuchsbedingungen wurde neben diesem Natriumsalz oder statt desselben Isatosäureanhydrid,



gewonnen. Schon in unserer vorläufigen Mitteilung sprachen wir die Vermutung aus, daß Isatosäureanhydrid und anthranoylanthranilsaures Natrium in irgend einer genetischen Beziehung zu einander stehen. Zur Beantwortung dieser Frage mußte zunächst das bisher nur unvollständig untersuchte Verhalten des Isatosäureanhydrids gegen Alkalien aufgeklärt werden. Hierüber war bisher folgendes bekannt.

Durch siedendes Barytwasser (oder Alkalilaugen) wird Isatosäureanhydrid schnell in Anthranilsäure und Kohlensäure gespalten:[3])



Friedländer und Wleügel geben an[4]), daß ihre sogenannte Anthranilcarbonsäure, welche nach E. v. Meyers Versuchen identisch mit Isatosäureanhydrid ist[5]), sich in Ammoniak oder kohlensauren Alkalien löst und aus diesen Lösungen nach kurzem Stehen durch Mineralsäuren wieder

---

[1]) D. R. P. Nr. 127138; Friedländer, VI, 156; Chem. Centralbl. 1902, I, 78.

[2]) E. Mohr und Fr. Köhler, Ber. 39, 1057 (1906).

[3]) Kolbe, dies. Journ. [2] 30, 84, 475 (1884).

[4]) Ber. 16, 2228 (1883).

[5]) Dies. Journ. [2] 30, 485 (1884).

ausgefällt werden kann. Erdmann[1]) und Bredt und Hof[2]) bestätigen diese Angaben, fügen aber ausdrücklich hinzu, daß die Auflösung des Isatosäureanhydrids in Sodalösung nur langsam erfolgt.

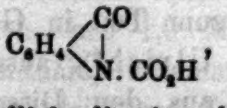
Wichtig ist ferner folgende Beobachtung von Friedländer und Wleügel (a. a. O.): 1-prozent. Natronlauge löst Isatosäureanhydrid in der Kälte mit schön blauer Fluorescenz unverändert auf; aber schon nach kurzem Stehen verschwindet die Fluorescenz, und der mit Essigsäure angesäuerten Lösung läßt sich jetzt durch Äther eine äquivalente Menge Anthranilsäure entziehen.

Schließlich ist noch die Bildung komplizierterer Säuren aus Isatosäureanhydrid beobachtet worden, und zwar von Friedländer und Wleügel (a. a. O.) bei der Einwirkung heißer, konzentrierter Natronlauge, und von Erdmann (a. a. O.) bei der Einwirkung siedender, 10-prozent. Sodalösung; die Analyse dieser komplizierten, von Erdmann dargestellten Säure und ihres Natriumsalzes macht es wahrscheinlich, daß sie eine Dicarbonsäure des Diphenylharnstoffs ist:

$$HO_2C.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_4.CO_2H,$$

deren Entstehung aus Isatosäureanhydrid ja leicht verständlich ist.

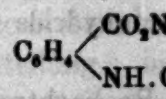
Ob Isatosäuresäureanhydrid an sich saure Eigenschaft habe, wurde zu verschiedenen Zeiten verschieden beantwortet. Die Auffassung des Isatosäureanhydrids als „Anthranilcarbonsäure",



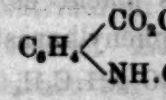
involvierte selbstverständlich die Annahme der sauren Eigenschaften einer Carbonsäure. Mit der definitiven Aufstellung der Anhydridformel durch E. Erdmann mußte natürlich in diesem Punkte eine wesentliche Änderung eintreten. Nach Erdmann ist Isatosäureanhydrid überhaupt gar keine Säure. Zur Deutung der Tatsache, daß Isatosäureanhydrid sich in kalter Sodalösung langsam löst, nach kurzer Zeit aber durch Ansäuern unverändert wieder ausgefällt werden kann, griff

[1]) Ernst Erdmann, Ber. 32, 2165 (1899).
[2]) Bredt u. Hof, Ber. 33, 28 (1900).

Erdmann[1]) zu der Vermutung, daß in der sodaalkalischen Lösung isatosaures Natrium,



enthalten sei. Als Analogon führte Erdmann das Verhalten des Pyrocinchonsäureanhydrids[2]) (Dimethylmaleïnsäureanhydrids) an. Daß diese (ältere) Erdmannsche Auffassung nicht aufrecht erhalten werden kann, zeigen die in dieser Mitteilung besprochenen Tatsachen deutlich. Bei der Diskussion der letzteren auf der Dresdener Naturforscherversammlung (1907) teilte Erdmann[3]) mit, daß er, ebenso wie Bredt, die Eigenschaft des Isatosäureanhydrids, sich in Alkalien zu lösen und kurze Zeit unverändert zu halten, schon seit längerer Zeit so aufgefaßt habe, daß das Metall an die Imidgruppe trete. Einer freundlichen Privatmitteilung des Herrn E. Erdmann entnehme ich, daß diese neuere Annahme sich auf die Bredtsche Beobachtung[4]) stützt, daß der Carboxanthranilsäureester,



in ätherischer oder benzolischer Lösung unter der Einwirkung von Natrium ein Wasserstoffatom (wohl das der Imidgruppe) gegen Metall austauscht. Unsere Versuche zeigen, daß diese neuere Annahme vor der älteren Erdmannschen den Vorzug verdient.

Zur Vervollständigung dieser älteren Angaben habe ich einige Versuchsreihen, zum Teil in Gemeinschaft mit Herrn Fr. Köhler[5]) und H. Ulrich[6]), ausgeführt; ihr Anteil an der Untersuchung ist aus den Dissertationen zu ersehen. Ausreichende Aufklärung der hier vorliegenden Verhältnisse wurde gewonnen erstens durch Parallelversuche mit Alkalilauge und Barytwasser, zweitens durch Anwendung der Chlor-

---

[1]) Ber. 32, 2166 (1899).

[2]) Roser, Ber. 15, 1319 (1882).

[3]) Ber. 32, 2166 (1899); Verhandl. d. Ges. Deutscher Naturforscher u. Ärzte 1907 (Dresden) II, I, 97.

[4]) Bredt u. Hof, Ber. 33, 25 (1900).

[5]) Dissertation, Heidelberg 1907.

[6]) Dissertation, Dresden 1908.

kalkreaktion der Anthranilsäure, und drittens durch Berücksichtigung der hier besonders wichtigen stöchiometrischen Mengenverhältnisse. Der Rat, welchen A. W. Hofmann bei der Untersuchung der Einwirkung von Brom und Hypobromiten auf Säureamide gibt[1]), unter allen Umständen bei allen Versuchen mit abgewogenen Substanzmengen zu arbeiten, gilt auch für das vorliegende Gebiet; Pipette und Wage sind hier sogar bei Reagensglasversuchen unentbehrlich.

Als Hauptergebnis ist vorauszuschicken, daß sich vom Isatosäureanhydrid zwei verschiedene Salzreihen ableiten; die Salzlösungen der einen Art liefern beim Ansäuern Kohlendioxyd und Anthranilsäure, die der anderen Isatosäureanhydrid. Zunächst sollen die Lösungen der ersten Art besprochen werden.

Löst man 1 Mol. Isatosäureanhydrid bei Zimmertemperatur in 5 oder mehr Molekülen verdünnter Natronlauge auf und säuert nun mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure an, so entwickelt die vollkommen klar bleibende Lösung reichlich Kohlensäure und enthält nun Anthranilsäure, bzw. deren Chlorhydrat. Die naheliegende Annahme, daß die Lösung vor dem Ansäuern kohlensaures und anthranilsaures Natrium enthalten habe, ist unzutreffend, wie folgender Versuch zeigt. Man löst 2,0 M-M[2]) Isatosäureanhydrid (0,33 g) in 100 ccm 0,266-fach normalem Barytwasser bei Zimmertemperatur unter Luftabschluß durch heftiges Schütteln mit Glasperlen. Die nach 1—3 Minuten langem Schütteln durch ein Faltenfilter schnell filtrierte Lösung, welche pro 1,0 M-M Isatosäureanhydrid 13,3 M-Äq.[3]) Baryt enthält, scheidet nur sehr langsam Baryumcarbonat ab; sie bleibt auf Zusatz etwa des gleichen Volumens Chlorkalklösung[4]) zunächst fast farblos und nimmt erst nach einigen Minuten eine blasse Rosafärbung an, die ganz langsam im Lauf von 20—60 Minuten in ein schmutziges Grau oder Braun übergeht.

Eine ganz analog bereitete Lösung von 2,0 M-M Anthranilsäure (0,27 g) in 100 ccm desselben Barytwassers färbt sich

[1]) Ber. 15, 408 (1882).

[2]) M-M = Abkürzung für Milligrammmolekulargewicht (Milli-Mol).

[3]) M-Äq = Abkürzung für Milligramm-Äquivalentgewicht.

[4]) Bereitet aus 40 g Chlorkalk und 1 l Wasser.

unter genau denselben Umständen mit der gleichen Menge der oben verwendeten Chlorkalklösung in 1—2 Minuten tief blauviolett[1]), genau wie Anilin mit Chlorkalklösung; im Laufe von 20—45 Minuten wird diese Färbung schmutzig grünlich-schwarz.

Der kolossale Unterschied in der Färbung dieser Anthranilsäurelösung und der oben erwähnten Isatosäureanhydridlösung zeigt deutlich, daß die letztere anfangs frei von anthranilsaurem Baryum ist.

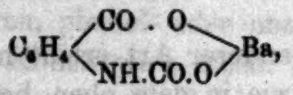
Kocht man eine solche Auflösung von Isatosäureanhydrid in überschüssigem Barytwasser etwa eine Minute lang, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von Baryumcarbonat; entfernt man diesen durch Filtrieren und versetzt das auf Zimmertemperatur abgekühlte Filtrat mit überschüssiger Chlorkalklösung, so tritt in wenigen Sekunden die intensiv blauviolette Farbe der Anthranilsäurereaktion auf. Nach dem Kochen enthält also zweifellos die Isatosäureanhydridauflösung große Mengen kohlensauren und anthranilsauren Baryums. Genau wie kurzes Kochen wirkt mehrstündiges Stehen bei Zimmertemperatur.

Säuert man eine nach der oben angegebenen Vorschrift frisch bereitete Auflösung von Isatosäureanhydrid in überschüssigem Barytwasser bei Zimmertemperatur mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure an, so erfolgt sofort Zerfall in Kohlensäure und Anthranilsäure; denn macht man nun wieder mit Natronlauge schwach alkalisch, so erhält man mit Chlorkalklösung sofort die charakteristische blauviolette Anthranilsäurereaktion.

Es unterliegt also keinem Zweifel, daß die frisch bereitete Auflösung des Isatosäureanhydrids in kaltem, überschüssigem Barytwasser ein bisher noch unbekanntes Baryumsalz enthält, welches unter den hier gewählten Bedingungen bei Zimmertemperatur in der Lösung ziemlich langsam in anthranilsaures und kohlensaures Baryum zerfällt; fast momentan erfolgt dieser Zerfall beim Aufkochen oder Ansäuern. Dieses

[1]) Wenn die Anthranilsäurelösung wesentlich ärmer an überschüssigem Baryt ist, erscheint die violette Färbung noch schneller.

bisher noch unbekannte Baryumsalz ist wohl zweifellos das neutrale isatosaure Baryum:



denn phenylcarbaminsaures Baryum, $(C_6H_5.NH.CO.O)_2Ba$, verhält sich gegen Chlorkalklösung, Säuren und siedendes Wasser genau ebenso.[1])

Zum Schluß möge noch auf ein Kuriosum hingewiesen werden, welches, abgesehen etwa von den carbaminsauren Salzen, wohl ziemlich vereinzelt in der Chemie dastehen dürfte. Setzt man zu der oben beschriebenen alkalischen Lösung von isatosaurem Baryum tropfenweise verdünnte Salzsäure oder Essigsäure, und zwar so wenig, daß die Lösung alkalisch bleibt, so erzeugt jeder einfallende Säuretropfen einen Niederschlag von Baryumcarbonat. Die Deutung ist sehr einfach: an der Eintropfstelle wird die Lösung vorübergehend sauer, das isatosaure Salz zerfällt sofort in Anthranilsäure und Kohlensäure, welch' letztere bei der Diffusion in die benachbarten, noch alkalisch reagierenden Flüssigkeitsgebiete Baryumcarbonat ausfällt. Dieser Vorgang zeigt deutlich die außerordentlich große Empfindlichkeit des isatosauren Baryums gegen kalte, verdünnte Säuren.

Was hier vom isatosauren Baryum gesagt wurde, gilt — mutatis mutandis — natürlich auch vom isatosauren Natrium, Kalium usw.

Die isatosauren Salze sind nicht die primären Produkte, welche aus Isatosäureanhydrid und überschüssigen Alkali- oder Erdalkalilaugen entstehen; ihrer Bildung geht die der recht alkali-empfindlichen Isatosäureanhydridsalze voraus, welche in den folgenden Abschnitten genauer beschrieben werden.

Der Zerfall der isatosauren Salze in wäßriger Lösung in anthranilsaure und kohlensaure Salze erfolgt bei Zimmertemperatur relativ langsam, wenn die Lösung viel Ätzbaryt im Überschuß enthält; der Zerfall erfolgt beträchtlich schneller, wenn der Ätzbarytüberschuß recht klein ist.[2])

---

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 179, 183 (1906).

[2]) Dasselbe scheint auch für das phenylcarbaminsaure Baryum zu gelten; s. dies. Journ. [2] 73, 183 (1906).

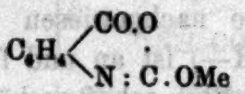
Isatosaure Salze habe ich bisher noch nicht isolieren können; sie sind bisher immer nur in Lösung untersucht worden.

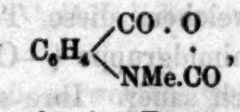
Lösungen ganz anderer Art erhält man, wenn man Isatosäureanhydrid nicht wie in dem oben beschriebenen Versuche in einem großen Alkaliüberschuß auflöst, sondern wenn man möglichst wenig Natronlauge oder Barytwasser anwendet. Man kann 1 Mol. Isatosäureanhydrid bei Zimmertemperatur in 1,0 bis 1,1 Molekül verdünnter Kali- oder Natronlauge schnell und vollkommen auflösen, wenn man die derberen Klümpchen mit dem Glasstab zerdrückt oder durch heftiges Schütteln mit Glasperlen zerkleinert. Der Versuch muß schnell und wenn möglich bei 0° ausgeführt werden, weil die Lösung selbst bei Zimmertemperatur sich ziemlich schnell zersetzt. Solche Lösungen zeigen erstens sehr schöne blaue Fluorescenz; zweitens scheiden sie beim Ansäuern oder beim Einleiten von Kohlensäure Isatosäureanhydrid ab und drittens zersetzen sie sich bei Zimmertemperatur und bei Siedehitze in ganz anderer Weise, als die Lösungen der isatosauren Salze (Näheres s. S. 293 und S. 303 ff.). Friedländer und Wleügel, Erdmann, sowie Bredt und Hof (s. o.) haben solche fluoreszierende, beim Ansäuern Isatosäureanhydrid regenerierende Lösungen bereits in Händen gehabt, aber nicht näher untersucht.

Die Konstitution der in diesen stark fluorescierenden Lösungen enthaltenen Salze ergibt sich mit ziemlicher Sicherheit aus folgenden Tatsachen. Wie bereits erwähnt wurde, entstehen diese Lösungen durch Eintragen von einem Molekül Isatosäureanhydrid in 1,0—1,1 Molekül Natron- oder Kalilauge oder die äquivalente Menge Barytwasser. Die Analyse des in fester und recht reiner Form abgeschiedenen Baryumsalzes zeigt einwandfrei, daß auf ein Atom Baryum zwei Atome Stickstoff, also zwei Moleküle Isatosäureanhydrid kommen.

Die Basen sind in diesen Salzen an eine sehr schwache Säure gebunden, denn aus den Salzlösungen fällt beim Einleiten von Kohlensäure, oder auf Zusatz von Salmiak-, ja sogar von Natriumbicarbonatlösung Isatosäureanhydrid aus. Die Ausfällbarkeit des Isatosäureanhydrids aus der fluoresce-

renden Lösung mittels Kohlensäure zeigt, daß in der Lösung wohl kaum das Natriumsalz einer Carbonsäure, sondern einer wesentlich schwächeren, phenol- oder phtalimidähnlichen Säure enthalten ist.[1]) Die Konstitution dieser Salze ist also höchstwahrscheinlich durch eine der beiden folgenden Formeln[2]) auszudrücken:



oder


die ja schon Erdmann und Bredt in Erwägung gezogen haben. Ich nenne daher die Salze dieser Reihe Isatosäureanhydridnatrium, -baryum usw. analog Phenolnatrium oder Phtalimidkalium.

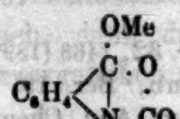
Die Lösung von Isatosäureanhydridnatrium oder -kalium scheidet auf Zusatz überschüssiger, gesättigter Salmiaklösung Isatosäureanhydrid in sehr reichlicher Menge aus; ganz analog scheidet sich aus β-Naphtolnatriumlösung auf Zusatz von Salmiaklösung β-Naphtol aus. Diese Vorgänge sind Gegenstücke zur Ausfällung von Naphtylamin aus Naphtylaminchlorhydratlösung durch Natriumacetat. Die Ammoniumsalze so schwacher Säuren wie Naphtol erleiden in wäßriger Lösung weitgehende Hydrolyse, und wenn das betreffende „Phenol" gleichzeitig einigermaßen schwer löslich ist, muß es unter diesen Umständen aus der Lösung seines Ammoniumsalzes in reichlicher Menge ausfallen.

Die Ausfällbarkeit von Isatosäureanhydrid aus seiner

---

[1]) Herr Hans Meyer hat mich freundlichst darauf aufmerksam gemacht, daß unter Umständen auch wahre Carbonsäuren aus der Lösung ihrer Alkalisalze durch Kohlensäure ausgefällt werden können. Nach meinen Erfahrungen erfolgt diese Ausfällung ziemlich langsam und nur bei anhaltendem, langem Einleiten von Kohlensäure. Auch bleibt sie meist unvollständig. Im Gegensatz hierzu wird Isatosäureanhydrid aus der oben erwähnten Lösung durch Kohlensäure sehr rasch und weitgehend ausgefällt (s. experimentellen Teil).

[2]) Herr Bamberger zieht zufolge einer freundlichen Privatmitteilung auch noch folgende Formel in Betracht:



Natriumsalzlösung mittels Natriumbicarbonatlösung wird später besprochen.

Alle diese Eigenschaften der Isatosäureanhydridsalze zeigen deutlich, daß im Isatosäureanhydrid die cyklisch gebundene Atomgruppe —NH.CO.O.CO— schwach saure Eigenschaften hat. Meines Wissens ist das vorliegende Beispiel der erste Fall, an welchem diese Tatsache nachgewiesen worden ist. Die Carbonimidgruppe (—CO.NH—) ist an und für sich nur sehr schwach sauer. Ihre sauren Eigenschaften können durch die Nachbarschaft von Bromatomen, Nitrogruppen usw. merklich gesteigert werden: Benzanilidderivate, wie z. B. das o-Nitroanilid der o-Nitrobenzoesäure, $NO_2.C_6H_4.NH.CO.C_6H_4.NO_2$, lösen sich in Natronlauge in merklicher Menge auf.[1]) Mehrere —CO.NH-Gruppen in unmittelbarer Nachbarschaft sind bekanntlich Sitz und Ursache ziemlich stark saurer Eigenschaften, wie die cyklischen Ureïde und die unten besprochenen Beispiele des Dibenzhydrazids und Phtalhydrazids zeigen.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, hat Erdmann früher einmal die Vermutung geäußert, daß eine Lösung, welche beim Ansäuern Isatosäureanhydrid abscheidet, vor dem Ansäuern neutrales isatosaures Natrium,

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2Na\\NH.CO_2Na\end{cases},$$

enthält. Diese, nur auf Analogien gestützte, bisher aber weder definitiv bewiesene, noch definitiv widerlegte Annahme kann aus folgenden Gründen nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Der bereits erwähnte Alkaliverbrauch bei der Auflösung des Isatosäureanhydrids und die Analyse des Isatosäureanhydridbaryums sind mit dieser Formel unvereinbar, welche den Verbrauch von zwei Molekülen Natronlauge durch ein Molekül Isatosäureanhydrid fordert.

Das Isatosäureanhydridbaryum hat die Zusammensetzung

$$C_{16}H_{12}O_8N_2Ba = \left(C_6H_4\begin{cases}CO.O\\N:C.O\end{cases}\right)_2Ba + 2H_2O;$$

[1]) Niementowski, Ber. 32, 1463 (1899); betr. alkalilöslicher Nitroacetanilide usw. s. Kleemann, Ber. 19, 334 (1886); Gattermann, Ber. 23, 1783 (1890); Schaum, Ann. Chem. 300, 224 (1898).

da aber diese beiden Moleküle Kristallwasser nicht ohne tiefgehende Zersetzung des Salzes ausgetrieben werden können, könnte immerhin die Frage aufgeworfen werden, ob dem Baryumsalz nicht etwa die Formel des sauren isatosauren Baryums zukommt:

$$\left(C_6H_5\begin{matrix}CO_2H\\NH.CO_2\end{matrix}\right)_2Ba = C_{16}H_{12}O_6N_2Ba.$$

Aber auch diese Formel muß verworfen werden. Denn erstens liegt nach dem oben Gesagten den Isatosäureanhydridsalzen wohl nicht eine Carbonsäure, sondern eine viel schwächere zugrunde. Zweitens müßte man mit dieser Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\NH.COOMe\end{matrix}$$

die sehr gewagte Annahme verbinden, daß diese sauren Salze beim Ansäuern Isatosäureanhydrid regenerieren, während die neutralen isatosauren Salze,

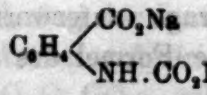
$$C_6H_4\begin{matrix}COOMe\\NH.COOMe\end{matrix},$$

beim Ansäuern zweifellos nur Kohlensäure und Anthranilsäure liefern (s. o.). Meines Wissens gibt es in der organischen Chemie keine Säure, deren saure und neutrale Salze solche fundamentale Unterschiede aufweisen.

Drittens müßten doch diese vermeintlichen sauren isatosauren Salze in wäßriger Lösung bei Gegenwart überschüssigen Alkalis momentan in die neutralen Salze übergehen. Dieser Übergang in die neutralen isatosauren Salze findet hierbei auch wirklich statt, aber nicht momentan, sondern mit ziemlich geringer Geschwindigkeit (s. experimenteller Teil). Viertens ist es doch vollkommen ausgeschlossen, daß das saure Salz einer Dicarbonsäure auf Zusatz von Salmiak- oder Natriumbicarbonatlösung das Anhydrid dieser Dicarbonsäure abscheidet.

Die Existenz saurer isatosaurer Salze erscheint mir überhaupt sehr problematisch, denn die neutralen isatosauren Salze sind, wie oben hervorgehoben wurde, äußerst empfindlich gegen Säuren.

Auch aus dem Verhalten derjenigen Lösungen, die der Erdmannschen Formel

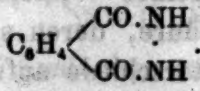


entsprechend aus einem Molekül Isatosäureanhydrid und zwei Molekülen Natronlauge bereitet sind, können keine Argumente für die oben erwähnte ältere Erdmannsche Auffassung hergeleitet werden.

Die plausibelste Annahme ist also die, daß diejenigen Lösungen, welche beim Ansäuern Isatosäureanhydrid abscheiden, Isatosäureanhydridsalze und nicht isatosaure Salze enthalten.

Die Tatsache, daß Isatosäureanhydrid aus seiner Alkalisalzlösung durch Kohlensäure schnell und vollkommen ausgefällt wird, steht durchaus nicht mit den oben angeführten älteren Beobachtungen im Widerspruch, daß Isatosäureanhydrid sich in Sodalösung löst.

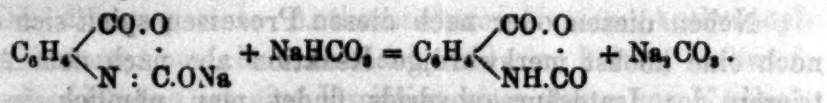
Man kennt viele schwach saure Substanzen, die sich in Natronlauge leicht, in Sodalösung langsam lösen und aus der natronalkalischen Lösung durch Kohlensäure leicht ausgefällt werden, z. B.: Dibenzhydrazid, $C_6H_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$, und Phtalhydrazid,



Solche Substanzen lösen sich in kalter Sodalösung nicht unter Entwickelung von Kohlendioxydblasen, sondern nur unter partieller Bikarbonatbildung. Daher ist zur klaren Auflösung auch meist ein beträchtlicher Sodaüberschuß erforderlich. Ebenso oder ähnlich wird es wohl auch beim Isatosäureanhydrid sein, denn Erdmann, Bredt und Hof weisen, wie bereits erwähnt, ausdrücklich darauf hin, daß die Auflösung des Isatosäureanhydrids in Sodalösung nur langsam erfolgt.

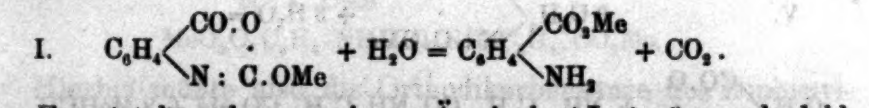
Sehr merkwürdig ist die Tatsache, daß überschüssige Natriumbikarbonatlösung aus einer Isatosäureanhydridnatriumlösung sofort fast vier Fünftel des Isatosäureanhydrids unverändert wieder ausfällt. Diese Erscheinung ist wohl so zu deuten, daß Isatosäureanhydridnatrium in reichlicher Menge neben Soda und Bikarbonat nur dann gelöst bleibt, wenn die

Soda dem Bikarbonat gegenüber stark überwiegt. Setzt man aber zu einer Lösung von Isatosäureanhydridnatrium viel Bikarbonatlösung, so geht nur ein kleiner Teil des Bikarbonats in Soda über unter gleichzeitiger, weitgehender Ausfällung des Isatosäureanhydrids:



Physikalisch-chemisch ausgedrückt, bewirkt also wohl der reichliche Bikarbonatzusatz Verminderung der Hydroxylionen, und hierdurch Verschiebung des hydrolytischen Gleichgewichts.

Die Lösungen von Isatosäureanhydridsalzen sind äußerst unbeständig. Bei Zimmertemperatur zeigen sich die ersten Spuren beginnender Zersetzung oft schon wenige Minuten nach der Bereitung der Lösung; bei 0° ist die Haltbarkeit etwas größer. Diese Zersetzung ist höchst merkwürdig: aus der Lösung des Natriumsalzes scheidet sich nämlich schön kristallisiertes Isatosäureanhydrid im Zustand hoher Reinheit ab. Es gibt in der organischen Chemie wohl nicht viele Fälle, in denen eine schwache Säure, die man soeben in Natronlauge klar gelöst hat, schon nach wenigen Minuten beginnt, sich spontan, wenn auch nur unvollständig, wieder auszuscheiden. Die Erklärung hierfür zeigt sich sofort, wenn man die wäßrige Lösung des Isatosäureanhydridbaryums untersucht: schon vor und während der Abscheidung des Isatosäureanhydrids fällt Baryumkarbonat aus. Das Isatosäureanhydridsalz zerfällt also unter Kohlensäureverlust und gleichzeitiger Bildung von Anthranilsäure:



Es entstehen also aus einem Äquivalent Isatosäureanhydridsalz zwei Säuren, von denen jede einzelne stärker und leichter löslich ist, als Isatosäureanhydrid, und welche zusammen mindestens zwei, eventuell auch drei Äquivalente der Basis zu neutralisieren vermögen. Bei dieser Konkurrenz der Säuren um die ungenügende Basenmenge muß natürlich die schwächste und schwerstlösliche Säure ausfallen, im vorliegenden Falle also Isatosäureanhydrid. Dem Vorgang I folgt also sogleich IIa oder IIb:

IIa. $C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ N:C.OMe\end{cases} + CO_2 + H_2O = C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ NH.CO\end{cases} + MeHCO_3.$

IIb. $2C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ N:C.OMe\end{cases} + CO_2 + H_2O = 2C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ NH.CO\end{cases} + Me_2CO_3.$

Neben diesen oder nach diesen Prozessen spielt sich dann noch eine höchst merkwürdige Reaktion ab: nach dem Abfiltrieren des Isatosäureanhydrids findet man nämlich in der Lösung in mäßiger Menge das Salz der Anthranoylanthranilsäure[1])

$$NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2H,$$

die aus anthranilsaurem Natrium und Isatosäureanhydrid oder dessen Natriumsalz in kalter, schwach alkalischer Lösung schnell und leicht entsteht:

III. $C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ N:C.OMe\end{cases} + NH_2.C_6H_4.CO_2Me + H_2O =$

$$NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2Me + MeHCO_3.$$

(Nähere Angaben siehe im experimentellen Teil). Der Zerfall der Isatosäureanhydridsalze in zimmerwarmer, wäßriger Lösung erfolgt also im wesentlichen etwa im Sinne der folgenden beiden Schemata:

IV. $2C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ N:C.OMe\end{cases} + 2H_2O =$

$$C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ NH.CO\end{cases} + NH_2.C_6H_4.CO_2Me + MeHCO_3.$$

V. $3C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ N:C.OMe\end{cases} + 3H_2O =$

$$C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ NH.CO\end{cases} + NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2Me + 2MeHCO_3.$$

Gleichung IV ist aus I und IIa zusammengezogen, V aus I, IIa und III.

---

[1]) Bisherige Angaben über Anthranoylanthranilsäure s. z. B. Anschütz, Schmidt u. Greiffenberg, Ber. 35, 3478 (1902); H. Meyer, Ber. 39, 1451 (1906); Ann. Chem. 351, 278 (1907); Schröter, Ber. 40, 1618 (1907); aus ihnen ergibt sich die Konstitution der Säure mit Sicherheit.

Diese Beobachtungen geben den Schlüssel zum Verständnis der Bildung von Isatosäureanhydrid und Anthranoylanthranilsäure aus Phtalimid, Natriumhypochlorit und wenig Natronlauge[1]), welche in einer späteren Mitteilung näher besprochen werden soll.

Die Bildung eines Anthranilsäurederivates (Anthranoylanthranilsäure) aus Isatosäureanhydrid in kalter, schwach alkalischer Lösung ist eine Variation eines schon von Kolbe[2]) beobachteten Vorgangs: aus Isatosäureanhydrid und Ammoniak oder Anilin entstehen nicht Derivate der Isatosäure, wie man wohl erwarten könnte, sondern Anthranilsäurederivate:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ NH.CO\end{cases} + NH_3 = C_6H_4\begin{cases}CO.NH_2\\ NH_2\end{cases} + CO_2.$$

Diese auffallend glatt und schnell verlaufenden „Anthranoylierungen" mittels Isatosäureanhydrid können unter Umständen praktischen Wert haben. Einige Beispiele, wie die „Anthranoylierung" von Benzylamin, Glycocoll und Alanin mittels Isatosäureanhydrid, sollen in einer späteren Mitteilung besprochen werden. Hier möge nur noch auf einen Punkt hingewiesen werden. A priori könnte man erwarten, daß bei der Umsetzung von Isatosäureanhydrid z. B. mit Anthranilsäure neben der durch Gleichung III dargestellten Reaktion noch eine andere sich abspielt, bei welcher der Isatosäureanhydridring an einer anderen Stelle sich öffnet und keine Kohlensäure abspaltet:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ N:C.OMe\end{cases} + NH_2.C_6H_4.CO_2Me =$$

$$MeO_2C.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_4.CO_2Me.$$

Hierbei müßte also die Orthodikarbonsäure des Diphenylharnstoffs entstehen, welche nach Erdmann bei der Einwirkung siedender Sodalösung auf Isatosäureanhydrid entsteht. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich diese Säure unter den hier besprochenen Bedingungen in geringer Menge neben Anthranoylanthranilsäure aus Isatosäureanhydrid und Anthranil-

---

[1]) Vorläufige Mitteilung: Ernst Mohr und Fr. Köhler, Ber. 39, 1057 (1906); s. ferner Fr. Köhler, Dissertation, Heidelberg, 1907.

[2]) Kolbe, dies. Journ. [2] 30, 467–488 (1884).

säure bildet; doch kann es sich hier nur um eine unbedeutende Nebenreaktion handeln, denn das Hauptprodukt ist zweifellos Anthranoylanthranilsäure. Immerhin möchte ich darauf hinweisen, daß bei der Bildung von Anthranoylanthranilsäure aus Isatosäureanhydrid wiederholt Verunreinigungen in geringer Menge aufgefunden wurden, die bisher noch nicht isoliert und untersucht werden konnten; sie werden im experimentellen Teil an mehreren Stellen unter der Bezeichnung: komplizierte Säuren erwähnt. Auffallenderweise konnte bei diesen und ähnlichen Prozessen die Bildung der Dianthranoylanthranilsäure,

$$NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2H,$$

oder noch komplizierterer Säuren bisher noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Trägt man nicht zu schnell kleine Mengen verdünnter Alkalilauge in eine Suspension von Isatosäureanhydrid in fast siedendem Wasser ein, so spielen sich die soeben besprochenen Vorgänge in ganz ähnlicher, aber doch etwas abweichender Weise ab: das Isatosäureanhydrid geht langsam in Lösung, ohne nachträglich wieder auszukristallisieren; außerdem entwickelt die Lösung, namentlich in den späteren Stadien des Versuchs, Kohlendioxyd. Zum Schluß enthält die Lösung anthranoylanthranilsaures und wahrscheinlich auch etwas anthranilsaures Kalium. Diese Abweichungen von demjenigen Reaktionsverlauf, den man bei der Zersetzung der zimmerwarmen Lösung des Isatosäureanhydridnatriums beobachtet, haben ihren Grund hauptsächlich in folgenden Tatsachen: Isatosäureanhydrid löst sich in heißem Wasser viel reichlicher, als in kaltem; Kaliumbikarbonatlösung spaltet in der Siedehitze Kohlendioxyd ab; Anthranilsäure und Anthranoylanthranilsäure entwickeln aus Kaliumkarbonatlösung in der Siedehitze Kohlendioxyd im flotten Strome. Die in der Lösung neben- bzw. hintereinander sich abspielenden Prozesse können also schematisch durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

VI. $$C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ NH.CO\end{cases} + KOH = NH_2.C_6H_4.CO_2K + CO_2.$$

VII. $$2C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ NH.CO\end{cases} + KOH = NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2K + 2CO_2.$$

und zwar überwiegt der Vorgang nach VII bei weitem gegenüber VI, wie der Alkaliverbrauch und die Ausbeute an Anthranoylanthranilsäure deutlich zeigt. Diese Reaktion ist nicht nur wegen der recht glatten Bildung der Anthranoylanthranilsäure bemerkenswert, sondern ganz besonders wegen eines höchst kuriosen Vorganges, den man namentlich im mittleren und im Entstadium des Prozesses gut beobachten kann. Die fast siedend heiße Lösung bzw. Suspension entwickelt nämlich unmittelbar nach dem Zusatz von etwas Kalilauge, namentlich beim Umschütteln, reichliche Mengen Kohlensäure; es sieht fast so aus, als ob die Alkalilauge hier die Rolle einer starken Säure spiele und die Kohlensäure aus der Lösung austreibe, wie Salzsäure aus Kaliumkarbonatlösung Kohlensäure entwickelt.[1]) Die Deutung dieser merkwürdigen Erscheinung ist nicht schwer. Jedesmal nach dem Zusatz von etwas Alkalilauge spielen sich mehrere Prozesse schnell nacheinander ab; es entstehen mehrere verschieden starke Säuren, die nicht alle von der geringen Alkalimenge neutralisiert werden können, und unter den obwaltenden Reaktionsbedingungen muß eben die flüchtigste Säure, die Kohlensäure, entweichen.

Da Isatosäureanhydrid in Berührung mit siedendem Wasser Kohlendioxyd abspaltet, wenn auch langsamer, als bei der oben besprochenen Reaktion, bei der von Zeit zu Zeit etwas Alkali zugesetzt wird, so kann man rein äußerlich den letzteren Prozeß etwa mit der Esterverseifung durch Kali vergleichen, bei welcher ja auch das die Verseifung beschleunigende Kali durch das eine Verseifungsprodukt (die Säure) neutralisiert wird.

Die Isatosäureanhydridsalze sind in zimmerwarmer, wäßriger Lösung recht empfindlich gegen überschüssige Alkali- oder Erdalkalilauge; sie verwandeln sich unter diesen Umständen ziemlich schnell in isatosaure Salze.

---

[1]) Diese paradoxe Tatsache ist ein hübsches Gegenstück zu dem auf S. 287 erwähnten Versuch, bei welchem aus der Lösung eines Baryumsalzes durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure Baryumcarbonat ausgefällt wird.

Experimenteller Teil.

Über die Darstellung und das Verhalten der Lösungen von isatosaurem Natrium und Baryum ist im theoretischen Teil alles Wesentliche bereits angegeben. Nur über eine Versuchsreihe müssen hier noch nähere Angaben nachgetragen werden, nämlich:

Über den stabilisierenden Einfluß überschüssigen Ätzbaryts auf eine zimmerwarme Lösung von isatosaurem Baryum.

Es wurden genau gleichzeitig zwei zimmerwarme Lösungen von isatosaurem Baryum in überschüssigem Barytwasser bereitet, die beide pro Kubikzentimeter genau gleichviel isatosaures Baryum aber sehr verschiedene Mengen Baryumoxydhydrat enthielten. Zu diesem Zwecke wurde eine dickwandige Flasche mit eingeschliffenem Glasstopfen, mit 50—80 Glasperlen, 2,0 M-M Isatosäureanhydrid (0,33 g), und 100 ccm 0,266-fach normalem Barytwasser beschickt (barytreiche Lösung) und eine zweite, ebensolche Flasche mit ebensoviel Glasperlen und ebensoviel Isatosäureanhydrid, aber nur mit 25 ccm desselben 0,266-fach normalen Barytwassers und zur Herstellung des gleichen Lösungsvolumens noch mit 75 ccm Wasser (barytarme Lösung). Alle Vorbereitungen waren so getroffen, daß in die mit allen übrigen Reagenzien beschickten Flaschen genau gleichzeitig die abgemessenen Mengen des Barytwassers eingetragen wurden; dann wurde sofort durch heftiges Schütteln das Isatosäureanhydrid möglichst schnell in Lösung gebracht. Der Beginn des Schüttelns wird als Versuchsbeginn betrachtet. Sieht man von der ganz unbekannten, und für die vorliegende Rechnung wohl auch ganz belanglosen Hydrolyse des isatosauren Baryums ab, so war die Konzentration des überschüssigen Baryumoxydhydrats in der barytarmen Lösung, nachdem die Gesamtmenge des Isatosäureanhydrids in isatosaures Baryum verwandelt war, 0,0265-fach normal, in der barytreichen Lösung 0,226-fach normal, in der letzteren also 8,5-mal so groß, wie in der ersteren.[1]) Schon während des Auflösungs-

[1]) Nebenbei sei bemerkt, daß die barytarme Lösung pro Molekül Isatosäureanhydrid 3,33 Äquivalente Baryumoxydhydrat enthielt. Sie

prozesses bildete sich in den Lösungen etwas Baryumcarbonat, welches durch Faltenfilter entfernt wurde. Etwa 5—7 Minuten nach dem Versuchsbeginn war das Filtrieren beendigt. Etwa 10 Minuten nach Versuchsbeginn enthielt die barytarme Lösung einen reichlichen Baryumcarbonatniederschlag, die barytreiche einen wesentlich geringeren; 10, 30 und 40 Minuten später waren die Unterschiede hinsichtlich der Menge der Baryumcarbonatniederschläge, wenn möglich, noch krasser. 40—50 Minuten nach dem Versuchsbeginn wurden aus beiden Lösungen je 10 ccm abfiltriert und diese Filtrate gleichzeitig und gleichlange nebeneinander in derselben Flamme zum Sieden erhitzt, bis in beiden Lösungen die Baryumcarbonatabscheidung beendigt war. Bei diesem Kochen schied das Filtrat aus der barytarmen Lösung eine nur sehr geringe Menge Baryumcarbonat ab, das Filtrat aus der barytreichen Lösung eine sehr reichliche (schätzungsweise eine etwa 5-mal größere) Menge ab. Dieser Versuch zeigt wohl einwandfrei daß 40—50 Minuten nach dem Versuchsbeginn die barytarme Lösung schon fast frei von isatosaurem Baryum war, die barytreiche Lösung aber noch lange nicht. Bei Wiederholung dieser Versuche mit ganz genau denselben Substanzmengen und Mengenverhältnissen wurde ein noch krasserer Fall beobachtet. 55 Minuten nach Versuchsbeginn wurden aus beiden Lösungen je 15 ccm abfiltriert und bis zur Beendigung der Baryumcarbonatabscheidung gekocht. Hier blieb das Filtrat aus der barytarmen Lösung vollkommen klar, daß aus der barytreichen Lösung schied sehr viel Baryumcarbonat ab. 55 Minuten nach dem Versuchsbeginn enthielt also die barytarme Lösung gar kein isatosaures Baryum mehr, sondern nur noch anthranilsaures und kohlensaures Baryum.

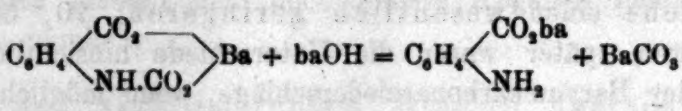
Die hierdurch bewiesene Tatsache, daß isatosaures Baryum in ätzbarytreicher Lösung beständiger ist, als in ätzbarytarmer kann auch noch unter Zuhilfenahme der Chlorkalkreaktion bewiesen werden. Doch sind hier die Verhältnisse etwas komplizierter, weil die Chlorkalkreaktion der Anthranilsäure schwach,

---

enthielt also etwas mehr Ätzbaryt, als bei der völligen Umwandlung des Isatosäureanhydrids in Anthranilsäure und Kohlensäure im Maximum verbraucht werden konnte; die barytarme Lösung reagierte bis zum Schluß alkalisch.

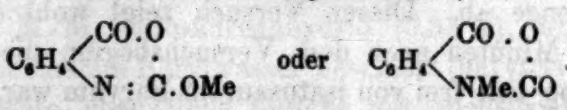
aber merkbar durch überschüssigen Ätzbaryt verzögert wird. Daher sollen diese Versuche hier nicht beschrieben werden.

Bei der Beurteilung dieser Versuche ist noch folgender Punkt zu beachten. Bei der Umwandlung des isatosauren Baryums in anthranilsaures und kohlensaures Baryum:



wird Baryumhydroxyd verbraucht. Da nun dieser Verbrauch in der sowie so schon barytarmen Lösung schneller erfolgt als in der barytreichen, so wird die barytarme Lösung immer schneller barytärmer, also instabiler, als die barytreiche, und zwar wird dieses Mißverhältnis aus den hier dargelegten Gründen mit der Zeit in doppelter Hinsicht immer größer.

Isatosäureanhydridsalze,



Von den Salzen dieser Reihe wurden das Kalium- und das Baryumsalz isoliert. Die Reaktionen des Natriumsalzes, welches bisher immer nur in Lösung untersucht worden ist, sollen zunächst besprochen werden. Was hier über die Lösungen von Isatosäureanhydrid in Natronlauge gesagt wird, gilt — mutatis mutandis — ebenso für Lösungen in Kalilauge.

Lösungen von einem Molekül Isatosäureanhydrid in etwa einem Molekül Alkalilauge.

Als Beispiele für die Darstellung solcher Lösungen seien folgende Versuche angeführt.

I. 7,5 M-M Isatosäureanhydrid (1,22 g) wurde mit 15 ccm 0,501-fach normaler Kalilauge übergossen (d. i. 1,003 M-M KOH pro 1,000 M-M Isatosäureanhydrid). Ein großer Teil des Isatosäureanhydrids ging sofort in Lösung; der Rest wurde durch Umschütteln und Zerdrücken mit dem Glasstab möglichst vollständig in Lösung gebracht. Dann wurde durch ein Falten-

[1]) ba ist „ein halbes Atom Baryum".

filter filtriert; im Filter blieb nur eine kleine Menge des Isatosäureanhydrids ungelöst zurück. Obwohl alle diese Manipulationen zusammen nur 60—90 Sekunden beansprucht hatten, begann das schwach bräunlich gefärbte, alkalisch reagierende Filtrat bereits unmittelbar nach dem Filtrieren sich zu trüben (Isatosäureanhydridabscheidung) infolge einer merkwürdigen Zersetzung, die später genauer besprochen wird. 5—7 Minuten nach dem Versuchsbeginn war bereits eine recht reichliche Fällung vorhanden. Dieser Versuch zeigt deutlich die sehr geringe Haltbarkeit solcher Lösungen bei Zimmertemperatur.

II. Eine kleine, dickwandige mit eingeschliffenem Glasstopfen versehene Glasbüchse wurde mit einigen Glasperlen, 7,0 M-M Isatosäureanhydrid (1,14 g) und 40 ccm 0,1881-fach normaler Kalilauge beschickt (d. i. 1,075 M-M KOH pro 1,000 M-M Isatosäureanhydrid). Dann wurde 60 Sekunden lang heftig geschüttelt und die vollkommen klare, schwach bräunlich gefärbte, stark blau fluoreszierende Lösung durch ein Faltenfilter filtriert. Im Filter war kein Isatosäureanhydrid zu bemerken. Bei diesem Versuch begannen die ersten sichtbaren Spuren der Zersetzung erst 6 Minuten nach Versuchsbeginn sich im Filtrate zu zeigen (Abscheidung dünner, farbloser, glitzernder Nadeln von Isatosäureanhydrid).

Säuert man eine frisch bereitete Lösung von Isatosäureanhydridnatrium oder -kalium mit Salzsäure oder Essigsäure an, so fällt sofort Isatosäureanhydrid als dichtes Gewirr langer, dünner, weißer Nadeln aus. Kohlensäureentwickelung tritt hierbei nicht auf, sofern das Ansäuern unmittelbar nach der Bereitung der Lösung vorgenommen wird. Das Gewicht der beim Ansäuern wiedergewonnenen Isatosäureanhydridmenge betrug bei einem Versuche 62% der angewandten Menge, womit aber die oberste Grenze wohl noch nicht erreicht ist.

Leitet man in eine aus 10 M-M Isatosäureanhydrid (1,63 g) und 20 ccm 0,5-fach normaler Kalilauge bereitete Lösung von Isatosäureanhydridkalium unmittelbar nach der Bereitung einen raschen Kohlensäurestrom, so scheidet sich Isatosäureanhydrid schon nach ganz kurzer Zeit als dicker Niederschlag feiner weißer Nädelchen ab. Die Abscheidung erfolgt so reichlich und so schnell (in 15 Minuten

93—94% des angewandten Isatosäureanhydrids), daß man versichert sein darf, daß es sich hier um eine einfache Ausfällung handelt, und nicht etwa um jene oben erwähnte, spontane, viel langsamer verlaufende Abscheidung von Isatosäureanhydrid infolge komplizierter hydrolytischer Prozesse usw.

Das durch das Einleiten von Kohlensäure in Isatosäureanhydridkaliumlösung ausgefällte Isatosäureanhydrid (1,52—1,54 g aus 1,63 g angewandtem Isatosäureanhydrid) erwies sich aschefrei, frei von komplizierteren Säuren und zeigte die typischen Zersetzungserscheinungen beim Erwärmen im Schmelzpunktsbestimmungsapparat.

Sehr bemerkenswert ist die Ausfällbarkeit des Isatosäureanhydrids aus seiner Alkalisalzlösung mittels Salmiak. Eine frischbereitete, eiskalte, filtrierte Lösung von 5 M-M Isatosäureanhydrid (0,81 g) in der berechneten Menge (10,0 ccm) 0,50-fach normaler Kalilauge wurde mit etwa 40 ccm eiskalter, gesättigter Salmiaklösung versetzt und noch 5 Minuten lang ins Eiswasser gestellt. Das hierbei abgeschiedene Isatosäureanhydrid wurde abfiltriert, mit wenig Eiswasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 76—83% der angewandten Isatosäureanhydridmenge. Die Bestimmung des Zersetzungspunktes und die Prüfung mittels Natronlauge und Essigsäure (s. Reagensglasversuche zur Identifizierung des Isatosäureanhydrids) zeigte, daß reines Isatosäureanhydrid frei von komplizierteren Säuren usw. vorlag.

Noch bemerkenswerter, als diese Ausfällung durch Salmiak ist die Ausfällbarkeit durch Natriumbicarbonatlösung. Eine aus 10,0 M-M Isatosäureanhydrid (1,63 g) und 10 ccm eiskalter 1,038-fach normaler Natronlauge bereitete und filtrierte Lösung von Isatosäureanhydridnatrium wurde mit kaltgesättigter Natriumbicarbonatlösung im Überschuß versetzt. Sofort fiel ein sehr reichlicher, schneeweißer Niederschlag (feine Nädelchen) aus, der abfiltriert, gut ausgewaschen und im Vakuum getrocknet wurde; Gewicht: 1,28 g, d. i. 78,5% der angewandten Isatosäureanhydridmenge. Der Niederschlag ist aschefreies Isatosäureanhydrid; er wurde durch die Bestimmung des Zersetzungspunktes und durch die unten beschriebenen Reagensglasversuche identifiziert, und erwies sich frei von Anthranoylanthranilsäure und anderen komplizierten Säuren.

Die Chlorkalkreaktion der Isatosäureanhydridsalze scheint nicht immer in leicht reproduzierbarer Weise zu gelingen, vielleicht infolge der großen Zersetzlichkeit der Isatosäureanhydridsalzlösungen. Meist bleibt die Lösung auf Zusatz von überschüssiger Chlorkalklösung zunächst eine kurze Zeit klar und farblos, dann scheidet sich plötzlich ein orangegelber Niederschlag ab, der schnell schmutzig schwarzbraun wird; manchmal wird die Lösung direkt schwarzbraun, ohne daß vorher der gelbe Niederschlag auftritt.

Die spontane Zersetzung wäßriger Lösungen von Isatosäureanhydridsalzen wird durch folgende Versuche illustriert. Die auf S. 300 beschriebene Lösung (I) von Isatosäureanhydridnatrium schied, wie bereits erwähnt, schon unmittelbar nach der Bereitung bei Zimmertemperatur reichliche Mengen feiner, fast farbloser, glitzernder, büschelartig verwachsener Nadeln (Isatosäureanhydrid) ab; 30 Minuten nach Versuchsbeginn war die Abscheidung der Nadeln anscheinend beendigt. 10 Minuten später wurden die Nadeln auf einer Nutsche gesammelt und mit 15 ccm kaltem Wasser ausgewaschen; das letzte Waschwasser reagierte neutral. Der getrocknete Niederschlag (0,33 g = 27% der angewandten Isatosäureanhydridmenge) erwies sich als aschefrei und wurde durch die Bestimmung des Zersetzungspunktes und durch mehrere der unten beschriebenen Reagensglasversuche als Isatosäureanhydrid erkannt.

Die spontane Abscheidung von Isatosäureanhydrid aus der Lösung von Isatosäureanhydridnatrium (II) (s. S. 301) schien etwa 55 Minuten nach Versuchsbeginn beendigt zu sein. 35 Minuten später wurde der Niederschlag abfiltriert; Ausbeute: 0,34 g = 30% der angewandten Isatosäureanhydridmenge; untersucht und identifiziert mit gleichem Erfolg wie oben. Aus dem Filtrat fiel beim vorsichtigen Ansäuern mit Eisessig unter Kohlensäureentwickelung ein fast weißer, schwach gelbstichiger, flockiger Niederschlag aus, der nach dem Trocknen 0,20 g wog und bei 170°—180° unscharf unter Gelbbraunfärbung und langsamer Gasentwickelung schmolz. Dieser Niederschlag wurde zweimal mit je 20—30 ccm Benzol in der Siedehitze extrahiert; hierbei blieb ein Teil ungelöst zurück. Die heiß filtrierten, schön blau fluoreszierenden Benzollösungen schieden beim Erkalten etwas mehr als 0,06 g (d. i. 30% von 0,20 g)

farblose, feine Nadelbüschel ab[1]), die zweifellos reine Anthranoylanthranilsäure,

$$NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2H,$$

sind; denn sie schmolzen bei 202°—203° unter geringer Gasentwickelung; der Schmelzpunkt eines Gemisches dieser Nadeln mit etwa der gleichen Menge reinster Anthranoylanthranilsäure anderer, einwandfreier Provenienz lag bei 203°—204°.

Diese Versuche zeigen also, daß unter den vorliegenden Versuchsbedingungen aus einer Lösung von Isatosäureanhydridnatrium bei Zimmertemperatur im Laufe einer halben bis ganzen Stunde ca. 30% des angewandten Isatosäureanhydrids als solches spontan wieder abgeschieden wird. Eine kleine weitere Menge Isatosäureanhydrid bleibt wahrscheinlich gelöst, denn es ist in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich. Die Lösung enthält ferner sicher anthranoylanthranilsaures und kohlensaures Natrium (oder Natriumbicarbonat?) und vielleicht die Natriumsalze anderer komplizierter und schwerlöslicher Säuren und der Anthranilsäure. Die Ausbeute an reiner Anthranoylanthranilsäure wird bei größeren Versuchen wahrscheinlich etwas besser ausfallen, als oben angegeben.

Die oben angegebenen Ausbeuten an Isatosäureanhydrid und reiner Anthranoylanthranilsäure betragen 89% bzw. 10% derjenigen Mengen, die man zu erwarten hätte, wenn die spontane Zersetzung des Isatosäureanhydridnatriums nach folgendem Schema verliefe:

$$3\,C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ N:C.ONa\end{cases} + 3\,H_2O =$$

$$C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ NH.CO\end{cases} + NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2Na + 2\,NaHCO_3.$$

Mehr als ein Grund spricht dafür, daß die Zersetzung in Wirklichkeit ein viel komplizierterer Prozeß ist.

Übergießt man 10,0 M-M Isatosäureanhydrid (1,63 g) mit 50 ccm Wasser und erwärmt zum gelinden Sieden, so geht zunächst nur ein kleiner Teil des Isatosäureanhydrids

[1]) Bei weitem der größte Teil kristallisierte aus dem ersten benzolischen Extrakt aus; aus dem zweiten fiel beim Erkalten nur eine minimale Menge aus.

in Lösung. Trägt man nun 1,5-fach normale Kalilauge in Quantitäten von etwa je 5 Tropfen in Pausen von 3—4 Minuten ein, so geht das Isatosäureanhydrid allmählich in Lösung. Nachdem eine gewisse Quantität Alkalilauge auf diese Weise eingetragen ist, beginnt ein höchst merkwürdiges Reaktionsstadium: nach jedem Zusatz einer Portion Kalilauge entwickelt sich aus der andauernd fast siedendheiß gehaltenen Lösung (bzw. Suspension) beim Umschütteln lebhaft Kohlendioxyd. Diese Gasentwickelung wird anscheinend um so reichlicher, je mehr sich der Versuch seinem Ende nähert. Das Ende der Reaktion ist erreicht, wenn das Isatosäureanhydrid vollkommen in Lösung gegangen ist. Die Lösung reagiert während des ganzen Versuchs neutral. Der Alkaliverbrauch beträgt 0,50—0,60 M-M KOH pro 1,00 M-M Isatosäureanhydrid, ist also nur wenig größer, als der von der Theorie geforderte:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ NH.CO\end{cases} + KOH = NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2K + 2CO_2.$$

Säuert man die erkaltete Lösung mit Eisessig vorsichtig an, so entsteht ein dicker, gelblichweißer Niederschlag, der beim Umschütteln schnell flockig wird und sich zu Boden setzt.[1])

Das Gewicht dieses Niederschlags beträgt etwa 60—70 % des Gewichts des angewandten Isatosäureanhydrids. Seine Beschaffenheit hängt sehr von der des angewandten Isatosäureanhydrids ab. Ein aus recht reinem Isatosäureanhydrid gewonnenes Produkt (Schmelzp. 194°—195°) zeigte schon beinahe den Schmelzpunkt der reinen Anthranoylanthranilsäure

[1]) Anthranoylanthranilsäure, welche in dieser oder ähnlicher Weise aus Isatosäureanhydrid entstanden ist, fällt beim Ansäuern mit Essigsäure oft zunächst als amorphe käsige Fällung aus, die beim Umschütteln sich zu einem plastischen, zähen Klumpen zusammenballt; läßt man diesen Klumpen in der schwach sauren wäßrigen Lösung liegen, so wird er im Lauf von 5—60 Minuten fest und hart und zerfällt dann leicht zu einem krümligen Pulver, welches leicht abfiltriert und ausgewaschen werden kann. Es scheint, daß die Umwandlung aus dem plastischen in den festen, flockigen Zustand um so schneller (manchmal fast momentan) erfolgt, je reiner das angewandte Isatosäureanhydrid und die daraus entstandene Anthranoylanthranilsäure ist.

(201°—203°). Durch mehrmaliges Extrahieren mit siedendem Benzol wurden hieraus mehrere Portionen Anthranoylanthranilsäure (in Summa 64% des Gewichts der rohen Säure) gewonnen, deren letzte völlig rein war (nähere Angaben s. u.). Ein kleiner Rest der rohen Säure schien aber auch beim anhaltenden und wiederholten Kochen mit Benzol nicht in Lösung gehen zu wollen; es scheint also, daß auch in diesem Falle aus Isatosäureanhydrid neben Anthranoylanthranilsäure eine kleine Menge anderer komplizierter Säuren entsteht.

Die Reinigung der aus unreinerem Isatosäureanhydrid (aus Phosgen und technischer Anthranilsäure gewonnenes Rohprodukt) dargestellten Anthranoylanthranilsäure ist beträchtlich umständlicher; aber auch in diesem Falle ist zweifellos Anthranoylanthranilsäure das Hauptprodukt. Welcher Art die Nebenprodukte sind, ist bisher noch nicht untersucht.

Dieses Verfahren liefert an roher Anthranoylanthranilsäure 75—90% derjenigen Menge, die nach folgendem Schema zu erwarten ist:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \\ NH.CO\end{cases} + KOH = NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2K + 2CO_2.$$

Da die Reinigung (Extraktion mit siedendem Benzol) etwas umständlich und verlustbringend ist (etwa 30—40% der rohen Säure gehen verloren), so kann dieses Verfahren nicht zur Darstellung von Anthranoylanthranilsäure empfohlen werden. Ein sehr bequemes Verfahren, welches wahrscheinlich dem bisher nur andeutungsweise beschriebenen H. Meyerschen[1]) sehr ähnlich ist, wird in einer der folgenden Mitteilungen genauer angegeben.

Die nach dem hier beschriebenen Verfahren gewonnene und gereinigte Anthranoylanthranilsäure bildete fast weiße, schwach zitronengelb gefärbte Nadelbüschel, die bei 200° bis 201° zu einer hellgelbbraunen Flüssigkeit mit geringer Gasentwicklung schmelzen; Zumischung etwa der gleichen Menge reinster Anthranoylanthranilsäure anderer Provenienz[2]) änderte den Schmelzpunkt nicht. 1,00 g der Säure erforderte zur klaren Lösung etwa 340 ccm siedendes Benzol; beim Erkalten

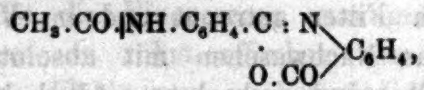
[1]) H. Meyer, Ber. 39, 1451 (1906).
[2]) E. Mohr und Fr. Köhler, Ber. 39, 1057 (1906).

kristallisierte aus der schön blau fluorescierenden Lösung etwa 0,88 g wieder aus. Auch das Verhalten gegen Natronlauge und Salzsäure stimmte vollkommen mit dem der Anthranoylanthranilsäure[1]) überein.

0,1757 g Substanz gaben 17,00 ccm N bei 15,5° und 752,3 mm.

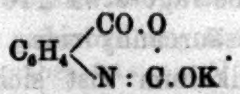
	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
N	10,96	11,14 %.

Durch Einwirkung überschüssigen Essigsäureanhydrids bei 100° wurde aus dieser Anthranoylanthranilsäure Acetylanthranoylanthranilsäurelactimon,



in nahezu theoretischer Ausbeute gewonnen, welches im rohen Zustand bei 209° schmolz, nach dem Umkristallisieren aus viel siedendem Ligroin bei 211°—212° in Übereinstimmung mit den Literaturangaben.[2])

Isatosäureanhydridkalium,



Die Versuche zur Isolierung eines Alkalisalzes aus der Reihe der **Isatosäureanhydridsalze** haben bisher nur beim Kaliumsalz zu einigen Resultaten geführt. Man erhält zwar beim Eingießen einer frisch bereiteten Isatosäureanhydridnatriumlösung in überschüssige, kalte, konzentrierte Natronlauge (100 g NaOH + ca. 120 g H_2O) eine voluminöse Fällung, die sich bei mehrstündigem Stehen in einen steifen Kristallbrei verwandelt; es erscheint mir aber fraglich, ob dieses Salz Isatosäureanhydridnatrium ist. Ferner ist zu beachten, daß Isatosäureanhydrid sich in 6-fach normaler Natronlauge langsamer auflöst, als in 2-fach normaler; Isatosäureanhydridnatrium ist also vielleicht in 6-fach normaler Natronlauge schwer löslich. Das **Kaliumsalz** kann durch Fällung mit Pottaschelösung bequem isoliert werden, bisher allerdings nicht gerade in ganz reinem Zustande.

---

[1]) E. Mohr und Fr. Köhler, Ber. **39**, 1057 (1906).
[2]) E. Mohr und Fr. Köhler, Ber. **40**, 997 (1907).

20 M-M Isatosäureanhydrid (3,26 g) wird in 10,5 ccm 2,0-fach normaler, eiskalter Kalilauge durch heftiges Schütteln mit Glasperlen schnell gelöst und die durch eine Nutsche schnell filtrierte Lösung sofort mit 100 ccm kalt gesättigter, filtrierter, eiskalter Kaliumcarbonatlösung versetzt. Sofort fällt ein weißer, teils flockiger, teils pulvriger Niederschlag von Isatosäureanhydridkalium aus, der nach kurzer Zeit abgesaugt (gehärtetes Filter!), gut abgepreßt, mehrere Male mit eiskaltem, absolutem Alkohol und dann mit eiskaltem, absolutem Äther ausgewaschen wird. Der Niederschlag wird noch ätherfeucht vom Filter getrennt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Das Nachwaschen mit absolutem Alkohol ist zwar unrationell, denn absoluter Alkohol und gesättigte Kaliumcarbonatlösung mischen sich nicht; Auswaschen mit wäßrigem Alkohol ist aber untunlich, weil Isatosäureanhydridkalium sich selbst in einer Wasser-Alkoholmischung von ca. 80 Volumprozenten Alkohol auffallend leicht (mit prächtiger, blauer Fluorescenz) löst. Das Gewicht des so isolierten Isatosäureanhydridkaliums beträgt etwa 110—135 % des Gewichts des angewandten Isatosäureanhydrids.

Isatosäureanhydridkalium löst sich in kaltem absolutem Alkohol nur wenig, in kaltem Wasser hingegen leicht und völlig klar mit alkalischer Reaktion. Eine etwa 5—10-prozent. Lösung ist nahezu farblos mit äußerst schwachem Stich ins Gelbliche; Fluorescenz ist nicht einmal im hellsten Sonnenlichte im Freien zu bemerken. Verdünnt man jedoch die Lösung mit dem 10—20-fachen Volumen Wasser, so erscheint sofort sehr starke, prächtig blaue Fluorescenz. In allen seinen Reaktionen erweist sich dieses Salz als typisches Isatosäureanhydridsalz. Beim Ansäuern einer frisch bereiteten wäßrigen Lösung mit verdünnter Essigsäure oder Salzsäure entsteht eine weiße flockige Fällung (dünne Nadeln) von Isatosäureanhydrid. Manchmal beobachtet man hierbei schwache Kohlensäureentwicklung, die wahrscheinlich durch etwas beigemengtes Kaliumcarbonat verursacht wird; solche Salzproben geben in verdünnter, kalter, wäßriger Lösung mit Chlorbaryum mehr oder weniger reichliche Baryumcarbonatfällung. Läßt man eine mit überschüssiger Alkalilauge versetzte Lösung des Salzes einige Minuten lang bei Zimmertemperatur stehen und

säuert dann mit etwa 9-fach normaler Essigsäure an, so entwickelt sich aus der völlig oder fast völlig klar bleibenden Lösung Kohlendioxyd; Kaliumsalze komplizierter Säuren sind in dem Isatosäureanhydridkalium also nicht oder nur in sehr geringer Menge enthalten. Läßt man eine wäßrige Lösung des Isatosäureanhydridkaliums bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich im Lauf von etwa 10—15 Minuten eine reichliche Menge fast farbloser, schwach gelblicher, glitzernder Nadeln von Isatosäureanhydrid ab. Beim Kochen der wäßrigen Isatosäureanhydridkaliumlösung entweicht Kohlendioxyd; gleichzeitig verschwindet die Fluorescenz zum größten Teil; der Rest von Fluorescenz rührt offenbar von anthranilsaurem Kalium usw. her. Kühlt man nach beendigtem Kochen ab, und säuert nun an, so entsteht ohne Kohlendioxydentwicklung eine voluminöse, flockige Fällung.

Dieses Isatosäureanhydridkalium nimmt im Vakuumexsikkator über Ätznatron und konzentrierter Schwefelsäure in wenigen Tagen konstantes Gewicht an. Die wenigen, bisher ausgeführten Analysen zeigen, daß das Salz nicht ganz rein ist.

1. 0,3358 g Substanz gaben 0,1742 g K_2SO_4.
2. 0,1701 g Substanz gaben 9,14 ccm N bei 747,4 mm und 17,9°.
3. 0,1815 g Substanz gaben 9,61 ccm N bei 747,7 mm und 19,0°.

	Berechnet für			
	$C_8H_4O_2NK$:	$C_8H_4O_2NK + H_2O$:	$C_8H_4O_2NK + 2H_2O$:	
K	19,46	17,86	16,50	%
N	6,96	6,40	5,91	„.

Gefunden:

K 23,30 N 6,08 5,96 %.

Der hohe Gehalt an Kalium rührt wahrscheinlich von etwas beigemengtem Kaliumcarbonat her, welches mittels Chlorbaryum in dem analysierten Salz nachgewiesen werden konnte (s. o.). Ob Isatosäureanhydridkalium Kristallwasser enthält oder nicht, kann auf Grund dieser Analysen natürlich nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Isatosäureanhydridbaryum,

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}CO.O\\ \cdot\\ N:C.O\end{matrix}\right)_2 Ba + 2H_2O;\quad \text{Mol.-Gew.: } 497{,}6.$$

Von allen Alkali- und Erdalkalisalzen der Isatosäureanhydridreihe scheint das Baryumsalz am leichtesten

dargestellt und in recht reinem Zustande isoliert werden zu können.

20 M-M feinst pulverisiertes Isatosäureanhydrid (3,26 g) wird in einer dickwandigen Stöpselflasche mit Glasperlen und 21 ccm 1,0-fach normaler, eiskalter Natronlauge unter guter Kühlung 3—4 Minuten lang heftig geschüttelt, bis alles klar gelöst ist. Dann wird die klare Lösung durch Abnutschen von den Glasperlen schnell getrennt und das Filtrat sofort mit 10 ccm eiskalter, molekular-normaler Chlorbaryumlösung (244 g $BaCl_2 + 2\,H_2O$ im Liter enthaltend) versetzt. Sofort fällt ein dicker, weißer Niederschlag von Isatosäureanhydridbaryum aus. Nach etwa 5 Minuten sammelt man das Salz auf einer Nutsche, saugt scharf ab, wäscht einige Male mit eiskaltem, etwa 20-prozent. Alkohol, dann mit absolutem Alkohol und zum Schluß mit absolutem Äther (alles bei -10^0 bis 0^0) nach. Selbstverständlich muß man hierbei unnötiges Durchsaugen von Luft durch den Salzniederschlag vermeiden; d. h.: man soll den Alkohol bzw. den Äther immer nur so weit absaugen, daß die Oberfläche des Salzes mit der Waschflüssigkeit eben noch bedeckt oder wenigstens durchfeuchtet bleibt. Bei diesem Versuche ist besonders auf schnelle Ausführung und sorgfältige Kühlung zu sehen. Das ätherfeuchte Salz wird im Vakuumexsikkator über Ätznatron und Schwefelsäure getrocknet, wo es in 2—3 Tagen gewichtskonstant wird. Die Ausbeute beträgt 3,9—4,0 g, d. i. 78—80 % der theoretischen.

Die Analysen zeigen, daß das Salz Kristallwasser enthält, entsprechend der Formel

$$\left(C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ N:C.O\end{cases}\right)_2 Ba + 2\,H_2O.$$

Das Kristallwasser entweicht im Vakuumexsikkator bei Zimmertemperatur gar nicht oder nur äußerst langsam. Bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde das Salz im Schiffchen mit Kalinmbichromat überschichtet, bei den Stickstoffbestimmungen mit sehr viel, fein gepulvertem Kupferoxyd gemischt.

Die Baryumbestimmungen wurden nach folgenden beiden Methoden ausgeführt, welche das langwierige Abrauchen des Salzes mit Schwefelsäure umgehen. Etwa 0,4 g Isatosäure-

anhydridbaryum wird mit 20—35 ccm wäßrigem Ammoniak übergossen und unter Umschütteln auf freier Flamme schnell erwärmt. Das Salz geht schnell, aber nicht völlig klar in Lösung, weil sich sofort etwas Baryumcarbonat zu bilden beginnt, dessen Menge schnell zunimmt. Wenn die Gesamtmenge des Isatosäureanhydridbaryums gelöst ist, gibt man 10—15 ccm einer 10-prozent. Ammoniumcarbonatlösung zu. Hierdurch wird sofort eine weitere, reichliche Baryumcarbonatmenge gefällt (aus noch unzersetztem Isatosäureanhydridbaryum, anthranilsaurem Baryum usw.). Dann digeriert man noch einige Zeit auf dem Dampfbad und isoliert und wägt das Baryumcarbonat in der bekannten Weise. Das so isolierte Baryumcarbonat ist nach dem Auswaschen frei von organischer Substanz, braucht also vor der Wägung nur ganz schwach geglüht zu werden. Da trotzdem der Inhalt des Platintiegels nach der Wägung deutlich, wenn auch nur sehr schwach alkalisch reagierte, wurde bei einigen anderen Analysen das Baryum als Sulfat gefällt. Zu diesem Zweck wird etwa 0,4 g Isatosäureanhydridbaryum ebenso, wie oben angegeben, mit wäßrigem Ammoniak erwärmt und 10—15 Minuten lang im Sieden erhalten; hierdurch dürfte das Isatosäureanhydridsalz wohl hinreichend weitgehend in leicht lösliche Anthranilsäurederivate (Amid, Ammoniumsalz) verwandelt werden. Dann wird das Baryum mit siedender, verdünnter, überschüssiger Schwefelsäure als Sulfat gefällt und nach Zusatz von etwa 100 ccm siedendem Wasser, längerem Erwärmen usw. in der bekannten Weise isoliert und gewogen. Bei diesem Verfahren gewinnt man das Baryumsulfat vollkommen, oder fast vollkommen frei von organischer Substanz; nach kurzem Glühen ist es rein weiß.

Die Fällung als Sulfat scheint mir die beste Methode zu sein.

1. 0,3334 g Substanz gaben 0,4668 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.
2. 0,2107 g Substanz gaben 10,40 ccm N bei 753,1 mm und 19,0°.
3. 0,2043 g Substanz gaben 10,11 ccm N bei 753,1 mm und 19,4°.
4. 0,2285 g Substanz gaben 11,20 ccm N bei 756,3 mm und 22,3°.
5. 0,4374 g Substanz gaben 0,1756 g $BaCO_3$.
6. 0,4000 g Substanz gaben 0,1606 g $BaCO_3$.
7. 0,3741 g Substanz gaben 0,1780 g $BaSO_4$.
8. 0,4121 g Substanz gaben 0,1964 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6N_2Ba$:		Gefunden:			
C 38,59	38,18				
H 2,43	2,87				
N 5,64	2. 5,59	3. 5,60	4. 5,49		
Ba 27,62	5. 27,94	6. 27,95	7. 28,01	8. 28,05 %.	

Kristallwasserärmeres und kristallwasserfreies Isatosäureanhydridbaryum hat folgende Zusammensetzung:

	Berechnet für $C_{16}H_8O_6N_2Ba + H_2O$:	$C_{16}H_8O_6N_2Ba$:
C	40,03	41,60 %
H	2,10	1,75 „
N	5,86	6,08 „
Ba	28,66	29,77 „.

Die Analysen zeigen deutlich, daß das Salz die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_6N_2Ba$ hat; die verhältnismäßig kleinen Abweichungen von den theoretischen Werten sind in erster Linie wohl auf das immer in kleinen Mengen beigemengte Baryumcarbonat zurückzuführen, welches den Gehalt an Baryum erhöht, den an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erniedrigt. Versuche zur Bestimmung des Kristallwassers s. u.

Isatosäureanhydridbaryum ist ein schneeweißes, feinkörniges Pulver ohne erkennbaren kristallinischen Habitus. Die Löslichkeit dieses Salzes einigermaßen genau zu bestimmen, ist fast unmöglich, weil es sich auch bei 0° in wäßriger Lösung ziemlich schnell unter Abscheidung von Baryumcarbonat und anderen Substanzen (s. u.) zersetzt. In den meisten Fällen ist es wohl schon von der Darstellung her mit etwas Baryumcarbonat verunreinigt. Direkte Versuche mit dem kristallwasserhaltigen Salze zeigten, daß 1,00 g desselben etwa 120 bis 150 ccm Wasser von 0° zur völligen Lösung erfordert (Glasperlen!). Isatosäureanhydrid scheint sich bei Zimmertemperatur selbst bei Zusatz von Glasperlen in der äquivalenten Menge 0,266-fach normalen Barytwassers nicht auflösen zu können, wohl aber bei Anwendung der äquivalenten Menge 0,133-fach normalen Barytwassers. Hieraus kann man berechnen, daß 1,00 g des kristallwasserhaltigen Salzes zur Lösung bei Zimmertemperatur nur etwa 30 ccm Wasser nötig hat. Dieser Wert erscheint mir aber recht unsicher, denn erstens stört das immer vorhandene Baryumcarbonat bei der Be-

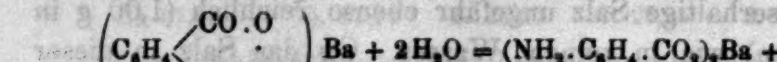
obachtung sehr, und zweitens ist bei dieser Versuchsanordnung die sichere Unterscheidung zwischen übersättigter und gesättigter Lösung schwer, wenn nicht unmöglich.

In etwa 0,1-fach normalem Barytwasser löst sich das kristallwasserhaltige Salz ungefähr ebenso reichlich (1,00 g in ca. 100 ccm) wie in reinem Wasser. Ob das Salz in dieser barytalkalischen Lösung beständiger ist, d. h. langsamer Baryumcarbonat abscheidet, als in rein wäßriger, ist noch nicht genau genug untersucht.

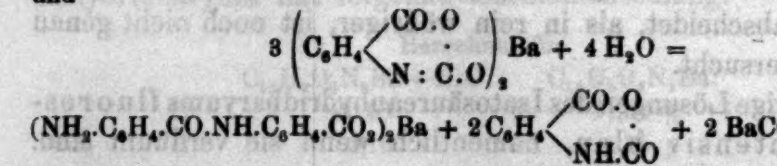
Wäßrige Lösungen des Isatosäureanhydridbaryums fluoreszieren intensiv blau, namentlich wenn sie verdünnt sind. Ihre wichtigste Eigenschaft ist, beim Ansäuern Isatosäureanhydrid abzuscheiden. 10 M-M Isatosäureanhydrid (1,63 g) wurde ins Baryumsalz verwandelt, dieses noch feucht sofort nach der Bereitung in kaltem Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure übersäuert; die Menge des so zurückgewonnenen Isatosäureanhydrids (sehr feine, weiße Nadeln) betrug 0,78 g = 48% der angewandten Menge. Bei einem anderen Versuche wurde aus 1,00 g trockenem, kristallwasserhaltigem Baryumsalz 0,45 g Isatosäureanhydrid gewonnen, d. i. 68% der theoretischen Menge. Das so isolierte Isatosäureanhydrid wurde durch Schmelzpunktsbestimmung und durch mehrere der unten beschriebenen Reagensglasversuche identifiziert. Wenn es aus frisch bereitetem, noch feuchtem Baryumsalz abgeschieden war, war es vollkommen frei von komplizierteren Säuren (Anthranoylanthranilsäure usw.); dagegen scheint das bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Isatosäureanhydridbaryum Baryumsalze anderer, komplizierterer Säuren in minimalen Mengen zu enthalten.

Bei Zimmertemperatur trübt sich die wäßrige Lösung des Isatosäureanhydridbaryums recht schnell infolge Abscheidung von Baryumcarbonat und einer in feinen, weißen Nädelchen kristallisierenden organischen Substanz, die nach dem beim Natriumsalz Gesagten zweifellos Isatosäureanhydrid ist. Die wäßrige Lösung enthält etwas Kohlensäure gelöst und sehr wahrscheinlich anthranilsaures Baryum (blauviolette, dann schwarzbraune Chlorkalkreaktion); außerdem enthält sie anthranoylanthranilsaures Baryum oder ähnliche komplizierte Salze, denn beim Ansäuern mit verdünnter Essig-

säure entsteht eine weißliche, milchige Trübung, welche im Überschuß der Essigsäure unlöslich ist und sich beim Schütteln schnell zusammenballt. Für diese Zersetzung kann man also etwa folgende schematischen Gleichungen aufstellen:



und

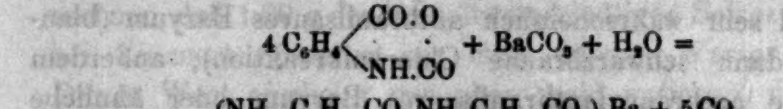


Hierbei hat man ferner zu berücksichtigen, daß das auf der rechten Seite der Gleichungen auftretende Kohlendioxyd mit weiterem Isatosäureanhydridbaryum Baryumcarbonat und Isatosäureanhydrid liefern kann.

Erwärmt man eine Isatosäureanhydridbaryumlösung allmählich zum Kochen, so trübt sie sich schnell und entwickelt Kohlendioxyd (nachgewiesen durch Barytwasser in einer Peligot-Vorlage). Kocht man bis zur völligen Beendigung der Kohlensäureentwickelung, so scheint die Menge des Baryumcarbonats etwas abzunehmen und einen schwachen Stich ins Gelbliche anzunehmen (vielleicht Bildung komplizierter organischer Baryumsalze).[1]) Filtriert man nach dem Erkalten ab und säuert das Filtrat mit Essigsäure an, so entsteht eine fast weiße, milchige Trübung, die sich schnell flockig zusammenballt und aus fast reiner Anthranoylanthranilsäure besteht, denn der trockene Niederschlag geht beim Auflösen in siedendem Benzol fast rückstandslos in Lösung, und die blau fluoreszierende Benzollösung scheidet beim Erkalten sehr schwach gelbstichige Nadelbüschel ab, die den Schmelzpunkt

---

[1]) Man könnte z. B. annehmen, daß zunächst Isatosäureanhydridbaryum mit Wasser nach der letzten der oben angegebenen Gleichungen reagiert, und daß dann das in Freiheit gesetzte Isatosäureanhydrid mit einem Teil des Baryumcarbonats weiterhin reagiert nach der Gleichung:



Diese Formulierung ist aber noch hypothetisch.

der reinen Anthranoylanthranilsäure haben (kontrolliert durch den Schmelzpunkt der Mischprobe mit reiner Säure anderer Provenienz).

Da alle Isatosäureanhydridsalze sich mit Wasser sehr leicht umsetzen, so ist selbstverständlich eine direkte Bestimmung des Kristallwassers im Isatosäureanhydridbaryum durch Erwärmen des Salzes auf 105° unmöglich, denn es erfolgt hierbei tiefgehende Zersetzung. 1,1646 g im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Baryumsalz wurde im V. Meyerschen Toluolbad (etwa 42 Stunden lang) getrocknet, bis wiederum Gewichtskonstanz erreicht war. Gewichtsverlust hierbei 0,1529 g = 13,1% des Gewichts des kristallwasserhaltigen Salzes.

Bei einem zweiten ähnlichen Versuche verlor 1,4826 g kristallwasserhaltiges, exsikkatortrockenes Salz bei 44-stündigem ununterbrochenem Erwärmen auf 109° 0,2045 g = 13,8%. Wenn nur die beiden Moleküle Kristallwasser aus dem Salz

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}CO.O\\ \cdot\\ N:C.O\end{matrix}\right)_2 Ba + 2H_2O$$

ausgetrieben würden, müßte der Gewichtsverlust 7,24% betragen. Wenn das Salz sich bei 100°—110° nur nach folgender Gleichung zersetzte:

$$\text{I.}\quad \left(C_6H_4\begin{matrix}CO.O\\ \cdot\\ N:C.O\end{matrix}\right)_2 Ba + 2H_2O = (NH_2.C_6H_4.CO_2)_2Ba + 2CO_2,$$

so wäre der Gewichtsverlust 17,69%.

Die Gleichung:

$$\text{II.}\quad 2\left(C_6H_4\begin{matrix}CO.O\\ \cdot\\ N:C.O\end{matrix}\right)_2 Ba + 4H_2O =$$

$$(NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2)_2Ba + BaCO_3 + H_2O + 3CO_2$$

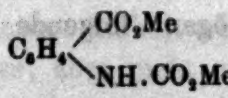
fordert einen Gewichtsverlust von 15,08%. Die Versuchsergebnisse stehen mit keinem dieser Werte in befriedigender Übereinstimmung. Der bei 100°—110° sich abspielende Vorgang ist also vielleicht anderer oder komplizierterer Art. Hierauf scheinen auch die Eigenschaften des Zersetzungsrückstandes zu deuten. Derselbe ist ein weißes Pulver, welches nur oberflächlich eine schwache bräunliche Färbung zeigt, beim Übergießen mit Säuren anscheinend etwas, aber sicher nur

wenig Gas entwickelt und sich in nicht zu wenig kaltem Wasser mit Ausnahme einer geringen Trübung klar löst. Diese Trübung, welche wahrscheinlich aus Baryumcarbonat betsteht, scheint anzudeuten, daß ein Teil des Isatosäureanhydridbaryums sich nach Gleichung II oder nach einem ähnlichen Schema zersetzt hat. Die filtrierte, klare, wäßrige Lösung zeigt schwache blaue Fluoreszenz (vielleicht infolge der Anwesenheit des leicht löslichen anthranilsauren Baryums; s. Gleichung I) und gibt in der Siedehitze mit Schwefelsäure Baryumsulfatfällung, in der Kälte mit Essigsäure eine fast weiße, milchige Trübung, welche sich beim Umschütteln bald flockig zusammenballt; letztere ist vielleicht Anthranoylanthranilsäure oder eine andere komplizierte Säure. Nähere Untersuchung war bisher leider nicht möglich. Zur genaueren Untersuchung der Zersetzung des kristallwasserhaltigen Isatosäureanhydridbaryums bei 100° bis 110° wird wohl außer der Untersuchung des Rückstandes eine Trennung und quantitative Bestimmung der flüchtigen Zersetzungsprodukte (H_2O, CO_2) notwendig sein.

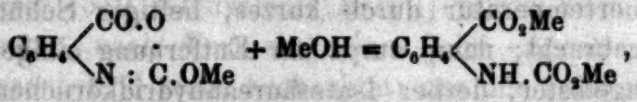
Das kristallisierte Isatosäureanhydridbaryum scheint sich beim Aufbewahren im trockenen Zustande bei Zimmertemperatur offenbar infolge der Einwirkung des Kristallwassers langsam zu zersetzen. Ein etwa 3—4 Monate altes Präparat löste sich zwar beinahe völlig klar in kaltem Wasser, das klare Filtrat trübte sich aber beim Kochen gar nicht. Die kalte, klare wäßrige Lösung des Salzes schied auf Zusatz von Essigsäure keine Nädelchen (Isatosäureanhydrid) ab, sondern eine gelbliche Emulsion, die sich beim Schütteln schnell zu einem weißen flockigen Niederschlag zusammenballte (vielleicht also Anthranoylanthranilsäure).

Übergang der Isatosäureanhydridsalze in isatosaure Salze.

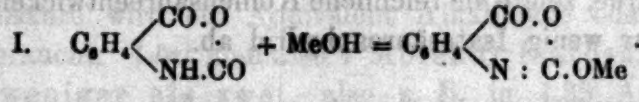
Wenn man ein Molekül Isatosäureanhydrid bei Zimmertemperatur in einem Molekül Natronlauge oder in einem Äquivalent Barytwasser auflöst, so entsteht zunächst eine Lösung eines Isatosäureanhydridsalzes; löst man bei Zimmertemperatur dieselbe Menge Isatosäureanhydrid in etwa zehn oder mehr Äquivalenten Natronlauge oder Barytwasser, so entsteht zunächst eine Lösung eines isatosauren Salzes,



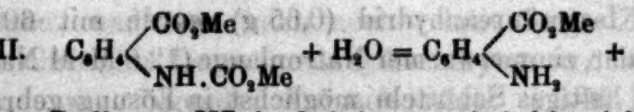
welches weiterhin langsam in kohlensaures und anthranilsaures Salz zerfällt. Die Annahme, daß auch unter diesen Bedingungen noch vor dem isatosauren Salz zunächst Isatosäureanhydridsalz entsteht und daß dieses dann erst sekundär in isatosaures Salz übergeht, entsprechend der Gleichung:



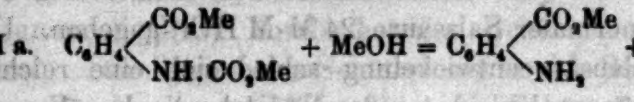
liegt recht nahe, dürfte aber unter diesen Bedingungen experimentell schwer zu beweisen sein; die sekundäre Umwandlung erfolgt hier offenbar recht schnell. Hingegen kann man nachweisen, daß bei Zimmertemperatur aus einem Molekül Isatosäureanhydrid und zwei oder drei Äquivalenten Alkalilauge oder Barytwasser zunächst Isatosäureanhydridsalz entsteht, welches dann, zwar nicht mit unendlich großer[1]), wohl aber mit bequem meßbarer Geschwindigkeit sich weiter verwandelt und zwar zunächst in das entsprechende isatosaure Salz; dieses letztere ist aber, wie auf S. 298 ff. gezeigt wurde, unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen (d. h. bei geringem oder gar keinem Alkaliüberschuß) besonders unbeständig und zerfällt ziemlich schnell weiter in anthranilsaures und kohlensaures Salz, so daß sich also ziemlich schnell hintereinander folgende drei Reaktionen abspielen:

I. 

II.

III. 

An Stelle von III. ist bei Anwesenheit hinreichender Alkalimengen natürlich folgende Gleichung zu setzen:

III a. 

[1]) Diese Tatsache ist aus theoretischen Gründen wichtig; s. S. 291.

Als Beispiele mögen folgende Versuche angeführt werden.

1. 1 Molekül Isatosäureanhydrid und 2 Moleküle Ätznatron.

2,0 M-M Isatosäureanhydrid (0,33 g) wurde mit 20 ccm 0,2-fach normaler, zimmerwarmer Natronlauge (4,0 M-M NaOH) bei Zimmertemperatur durch kurzes, heftiges Schütteln zur Lösung gebracht; dann wurde zur Entfernung einiger vereinzelter, ungelöster, derber Isatosäureanhydridkörnchen schnell durch ein Faltenfilter filtriert, und das klare, farblose, blau fluoreszierende Filtrat sofort mit 2 ccm 6-fach normaler Salzsäure (12 M-M HCl) angesäuert. Die Versuchsdauer (vom Beginn des Schüttelns bis zum Ansäuern) betrug weniger als eine Minute. Unmittelbar nach dem Ansäuern entstand in der Lösung eine dicke, weiße, flockige Fällung von Isatosäureanhydrid; Gasentwickelung (CO_2) konnte nicht bemerkt werden.

Ein zweiter Versuch wurde mit denselben Substanzmengen ausgeführt; vom Beginn des Schüttelns bis zum Ansäuern vergingen genau zwei Minuten. Beim Ansäuern entwickelte die Lösung Kohlensäure und schied Isatosäureanhydrid (dünne Nadeln) ab, aber weniger reichlich, als beim vorhergehenden Versuch.

Als die Lösung erst fünf Minuten nach Versuchsbeginn angesäuert wurde, zeigte sie reichliche Kohlensäureentwickelung, und schied nur wenig Isatosäureanhydrid ab.

2. 1 Molekül Isatosäureanhydrid und 3 Moleküle Ätznatron.

4,0 M-M Isatosäureanhydrid (0,65 g) wurde mit 60 ccm 0,2-fach normaler, zimmerwarmer Natronlauge (12,0 M-M NaOH) durch kurzes, heftiges Schütteln möglichst in Lösung gebracht. Dann wurde zur Entfernung einiger weniger ungelöster Körnchen schnell durch ein Faltenfilter filtriert und zum Filtrat sofort 4 ccm 6-fach normaler Salzsäure (24 M-M HCl) gegeben. Unter geringer Kohlensäureentwickelung schied sich eine reichliche Menge Isatosäureanhydrid (weiße Nädelchen) ab. Versuchsdauer bis zum Ansäuern 60—70 Sekunden.

Arbeitet man unter Einhaltung der gleichen stöchiometrischen Verhältnisse, aber nicht mit 0,2-fach, sondern mit 2,0-fach normaler Natronlauge, so erhält man beim Ansäuern zwei Minuten nach Versuchsbeginn kein Isatosäureanhydrid mehr, sondern nur Kohlensäure und Anthranilsäure.

Bei einem ganz ähnlichen Versuche mit Barytwasser [0,36 g Isatosäureanhydrid (1 Mol.) und 25,0 ccm 0,266-fach normales Barytwasser (3,01 Äbuivalente Baryt)] wurde beim Ansäuern fünf Minuten nach Versuchsbeginn keine Abscheidung von Isatosäureanhydrid mehr beobachtet; aus der vollkommen klar bleibenden Lösung entwickelte sich etwas Kohlensäure. Bei demselben Versuche wurde vier Minuten nach Versuchsbeginn ein Teil der noch nicht angesäuerten Lösung mit überschüssiger, frisch bereiteter Chlorkalklösung versetzt; die Lösung färbte sich langsam schwach rötlichviolett und wurde erst im Verlaufe von etwa 10 Minuten allmählich und langsam schwarzbraun. Da eine genau ebenso behandelte, aber vor dem Chlorkalkzusatz kurz aufgekochte, schnell gekühlte und filtrierte Probe der Lösung auf Zusatz überschüssigen Chlorkalks sich sehr schnell (in 10 – 20 Sekunden) tief dunkelblau färbte (Anthranilsäurereaktion), so folgt, daß unter den oben genannten Bedingungen aus dem Isatosäureanhydridbaryum zunächst isatosaures Baryum entsteht, aber nicht anthranilsaures und kohlensaures Baryum.

Bei der Umwandlung des Isatosäureanhydridsalzes in das isatosaure wird ein Äquivalent Alkalilauge oder Barytwasser verbraucht. Löst man also 1 Molekül Isatosäureanhydrid in weniger als zwei, also z. B. in 1,33 Äquivalenten Barytwasser bei Zimmertemperatur auf, so kann die Umwandlung in das isatosaure Salz nur in beschränktem Umfange erfolgen, und man kann noch relativ lange Zeit nach dem Versuchsbeginn Isatosäureanhydridbaryum in der Lösung nachweisen, wie folgender Versuch zeigt. 2,0 M-M Isatosäureanhydrid (0,33 g) wurde mit 75 ccm Wasser und 10,0 ccm 0,266-fach normalem, zimmerwarmem Barytwasser (2,66 M-Aq. Baryumoxydhydrat) durch heftiges Schütteln gelöst (Glasperlen!). Der Beginn des Schüttelns war der Beginn der Zeitrechnung. Nach zwei Minuten langem Schütteln wurde durch ein Faltenfilter filtriert. Aus diesem blau fluoreszierenden und

infolge Baryumcarbonatabscheidung sich rasch wieder trübenden Filtrate wurden von Zeit zu Zeit Proben entnommen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. In den zur Zeit $t = 3{,}5'$ und $t = 16'$ entnommenen Proben verschwand beim Ansäuern die Baryumcarbonattrübung natürlich sofort; etwa 15—30 Sekunden später begann reichliche Abscheidung feiner, weißer Nadeln von Isatosäureanhydrid. Bei den später entnommenen Proben erfolgte die Isatosäureanhydridabscheidung beträchtlich langsamer und spärlicher. Die zur Zeit $t = 43'$ entnommene Probe lieferte noch sicher etwas Isatosäureanhydrid; bei einer 8 Minuten später entnommenen Probe entstand aber nur äußerst langsam ein flockiger, vielleicht amorpher Niederschlag, in dem nur wenige Isatosäureanhydridnädelchen bemerkt werden konnten.

Daß Lösungen, welche aus einem Molekül Isatosäureanhydrid und aus etwa zwei oder drei Äquivalenten Natron oder Ätzbaryt bereitet sind, einige Minuten schön blau fluoreszieren, diese Fluoreszenz aber schon nach kurzer Zeit ganz oder fast ganz einbüßen, hängt offenbar auch mit dem Übergang des Isatosäureanhydridsalzes in das isatosaure Salz zusammen. Solche Beobachtungen haben, wie erwähnt, ja schon Friedländer und Wleügel gemacht.

Darstellung von Anthranoylanthranilsäure aus Isatosäureanhydrid und Anthranilsäure in wäßriger, schwach alkalischer Lösung.

$NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2H = C_{14}H_{12}O_3N_2 = 256{,}1.$

Je 50 M-M Isatosäureanhydrid und Anthranilsäure (8,15 g bzw. 6,85 g) werden feinstens pulverisiert, gemischt und mit etwa 10 ccm Wasser verrührt. Hierzu gibt man unter Umschütteln titrierte, etwa normale Natronlauge in kleinen Portionen. Zunächst wird die Alkalilauge durch die Anthranilsäure sofort neutralisiert; späterhin behält die Lösung nach Zusatz von 1 ccm normaler Alkalilauge einige Zeit alkalische Reaktion, welche jedoch nach 10—30 Minuten wieder von selbst verschwindet. In diesem Stadium des Versuchs empfiehlt es sich, mit dem Alkalizusatz vorsichtig zu sein, d. h.: Alkalilauge erst dann wieder zuzusetzen, wenn die Lösung wieder neutral, oder fast neutral geworden ist. Hierbei geht allmählich auch

das Isatosäureanhydrid in Lösung. Die Kuppelung ist beendet, wenn eine völlig klare Lösung entstanden ist. Bei einem solchen Versuche wurden insgesamt 71 ccm 1,15-fach normale Natronlauge, das sind 81,7 M-M Natronlauge, verbraucht.

Die Reaktionsgleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO.O\\ \cdot\\ NH.CO\end{matrix} + NH_2.C_6H_4.CO_2H + 2\,NaOH =$$

$$NaHCO_3 + H_2O + NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2Na$$

fordert im vorliegenden Falle den Verbrauch von 100 M-M Natronlauge. Der wesentlich geringere Alkaliverbrauch macht es wahrscheinlich, daß während des anderthalb Tage sich hinziehenden Versuchs Kohlensäure an die Luft abgegeben wurde, oder daß irgend eine andere Reaktion sich nebenher abspielte. Die Reaktion:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO.O\\ \cdot\\ NH.CO\end{matrix} + NH_2.C_6H_4.CO_2H + 3\,NaOH =$$

$$NaHCO_3 + H_2O + 2\,NH_2.C_6H_4.CO_2Na,$$

verbraucht noch mehr Alkali als die erste, nämlich 150 M-M NaOH; kommt also offenbar gar nicht in Betracht.

Die Reaktion vollzieht sich in ganz analoger Weise, nur viel schneller, wenn man die Temperatur des Reaktionsgemisches auf etwa 50° hält. Der Alkaliverbrauch erwies sich ebensogroß, wie in dem oben erwähnten Beispiel. In rein präparativer Hinsicht ist es natürlich praktischer, die Reaktion bei 50° auszuführen. Die Ausführung der Reaktion bei Zimmertemperatur wurde nur deswegen ausführlicher beschrieben, weil gerade hierbei die überraschende Reaktionsfähigkeit des Isatosäureanhydrids sich besonders deutlich zeigt. Es muß ferner darauf aufmerksam gemacht werden, daß bei Anwendung etwas konzentrierterer Lösungen bisweilen bei längerem Stehen das nicht ganz leicht lösliche anthranoylanthranilsaure Natrium auskristallisiert. Nach vollendeter Auflösung des Isatosäureanhydrids wurde die klare, gewöhnlich etwas bräunlich gefärbte Lösung mit Eisessig angesäuert. Hierbei fiel ein zunächst amorpher käsiger Niederschlag aus, der sich beim Umrühren klumpig zusammenballte und nach einiger Zeit hart und krümlig wurde, so daß er zerrieben werden konnte. Je nach der Reinheit der Ausgangsmaterialien ist dieses Rohprodukt mehr

oder weniger schmutzig graubraun gefärbt (aus äußeren Gründen war im vorliegenden Falle rohes, nicht völlig reines Isatosäureanhydrid verwendet worden). Ausbeute an roher Anthranoylanthranilsäure 9,1 g = 35,5 M-M = 71% der theoretischen Menge.

Dieses Rohprodukt enthält wenig oder gar keine Anthranilsäure, denn beim gründlichen Extrahieren mit heißem Wasser verlor es nur etwa 2% an Gewicht. Zur Prüfung der Frage, ob in diesem Rohprodukt außer Anthranoylanthranilsäure noch andere Säuren in größeren Mengen vorhanden sind, wurden 8,09 g fraktioniert mit siedendem Benzol extrahiert, und zwar zunächst zehnmal mit je 100 ccm, dann viermal mit je 150 ccm, dann zweimal mit je 200 ccm und dann zum Schluß noch einmal mit 100 ccm. Das Rohprodukt wurde also auf diese Weise in 17 Fraktionen zerlegt. Der erste und zweite benzolische Extrakt schied beim Erkalten wesentlich mehr Substanz (0,62 g und 0,40 g) ab, als die folgenden (0,30 g bis 0,21 g pro 100 ccm Benzol). Von der dritten und vierten Fraktion an war die beim Erkalten abgeschiedene Substanzmenge, innerhalb der Versuchsfehler, der angewandten Benzolmenge proportional. Die Hauptmenge der Verunreinigungen war also in den ersten beiden Fraktionen enthalten, wie auch die Schmelzpunktsbestimmungen zeigten: Die erste Kristallfraktion (d. h. die aus dem ersten benzolischen Extrakt ausgeschiedene Substanzmenge) schmilzt bei 190°—191°, die fünfte bei 197°, die siebente bei 198,5°—199° und etwa von der zehnten an alle übrigen übereinstimmend bei 199°—200° in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Angaben über Anthranoylanthranilsäure.

Alle diese Substanzproben färbten sich beim Schmelzen mehr oder weniger tiefbraun und zeigten dabei schwache aber deutliche Gasentwickelung. Die erste Fraktion ist weiß, mit einem Stich ins Bräunliche; die zweite bis achte Kristallfraktion sind schwach zitronengelb gefärbte, sandige, glitzernde Pulver; die neunte bis vierzehnte Fraktion bestehen aus fast weißen, nur sehr schwach zitronengelb gefärbten glitzernden Nädelchen. Bei der 15. bis 17. Fraktion tritt der Nadeltypus immer deutlicher hervor, und die Farbe nähert sich immer mehr dem reinen Weiß der 17. Fraktion. Dieselben

Beobachtungen über Farbe und Kristallform hat auch Köhler[1]) gemacht.

Zu den Analysen wurde die 16. Fraktion verwendet.

0,2600 g Substanz gaben 0,6298 g CO_2 und 0,1114 g H_2O.
0,1793 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 10° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
C	65,58	66,06 %
H	4,72	4,80 „
N	10,96	10,96 „.

Zur weiteren Identifizierung wurde die Anthranoylanthranilsäure durch überschüssiges Essigsäureanhydrid in der Hitze in das Acetylanthranoylanthranilsäurelactimon[2]),

$$CH_3.CO.NH.C_6H_4.\begin{matrix}C:N\\ \cdot\\ O.CO\end{matrix}\!\!>C_6H_4,$$

übergeführt.

0,5 g Anthranoylanthranilsäure (9. bis 14. Fraktion gemengt) wurde im Reagenzrohr mit Essigsäureanhydrid zu einem dünnnen Brei verrührt und 25 Minuten lang auf 100° erhitzt. Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einem Kristallkuchen der mit viel kaltem Wasser so lange verrieben wurde, bis alles Essigsäureanhydrid zersetzt war. Der hierbei entstehende kristallinische Niederschlag (Acetylanthranoylanthranilsäurelactimon) wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Erhalten wurden 0,52 g (95% der theor. Menge) vom Schmelzp. 211°—211,5°, die aus 400 ccm siedendem Ligroïn umkristallisiert wurden. Beim Erkalten kristallisierte 0,45 g = 82% der theoretischen Menge wieder aus.

Das Produkt schmilzt bei 210° scharf zu einer klaren, schwach gelblichen Flüssigkeit; es löst sich in viel siedendem Ligroïn, beim Erkalten kristallisieren dünne, biegsame, weiße Nädelchen wieder aus; in siedendem Benzol wesentlich leichter löslich, als in siedendem Ligroïn. Beim Erkalten der heißgesättigten benzolischen Lösung scheiden sich büschelartig zusammengewachsene, fast weiße Nädelchen in viel dichteren Büscheln, als aus der Ligroïnlösung ab. Übereinstimmung mit den Literaturangaben also vollständig.

---

[1]) Dissertation, S. 27.

[2]) Ernst Mohr und Fr. Köhler, Ber. 40, 997 (1907).

0,1854 g Substanz gaben 15,94 ccm N bei 16° und 765 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
N	10,02	10,05 %.

Einwirkung siedender Sodalösung auf Isatosäureanhydrid.

Erdmann[1]) gibt an, daß beim Kochen von Isatosäureanhydrid mit Sodalösung eine bei 165° unter Zersetzung schmelzende Säure entsteht, die er auf Grund der Analysen als Orthodicarbonsäure des Diphenylharnstoffs,

$$HO_2C.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_4.CO_2H,$$

anspricht. Da mich die Frage interessierte, ob hierbei vielleicht außerdem noch Anthranoylanthranilsäure,

$$NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2H,$$

entsteht, so habe ich einige Versuche in dieser Richtung unternommen, bin aber aus bestimmten Gründen von der Erdmannschen Vorschrift in einigen Punkten abgewichen. Die Kohlensäureentwickelung der siedenden Lösung zieht sich auffällig lang hin; daher wurde die Lösung bei einem Versuche etwa $2^3/_4$ Stunden lang gekocht. Bei der Aufarbeitung der mit Essigsäure ausgefällten Säuren wurde im Wesentlichen nur Anthranilsäure, aber weder Anthranoylanthranilsäure noch die von Erdmann beschriebene Säure vom Schmelzp. 165° aufgefunden.

Bei einem anderen Versuche wurde das Isatosäureanhydrid in die kalte Sodalösung eingetragen, schnell zum Sieden erwärmt und dann noch 10 Minuten lang im Sieden erhalten. Die sauren Reaktionsprodukte wurden zunächst mit Eisessig ausgefällt, und zwar zunächst eine sehr geringe Menge eines tief schwarzbraunen Harzes und dann auf Zusatz von mehr Essigsäure eine reichliche, fast weiße, kristallinisch-flockige Fällung (mikroskopisch kleine Nadelbüschel). Nach dem Filtrieren wurde durch Zusatz von viel verdünnter Schwefelsäure eine sehr geringe Menge eines glitzernden feinen Niederschlages vom Schmelzp. 287°—290° ausgefällt[2]), der sicher nicht ein

---

[1]) Ber. 32, 2166 (1899).

[2]) Eine kleine Menge einer sehr hoch (bei 294° noch nicht) schmelzenden Substanz wurde auch bei dem zuerst erwähnten Versuche auf-

Sulfat (der Anthranilsäure, Anthranoylanthranilsäure usw.) war. Die mikroskopisch kleinen Nadelbüschel (8,92 g aus 16 g Isatosäureanhydrid) schmelzen bei 122° unter Gasentwickelung, doch wird die Schmelze erst bei ca. 132° klar. Beim fraktionierten Extrahieren mit trockenem Benzol wurden mehrere Fraktionen gewonnen, deren Schmelzpunkte bei 140°—143°, 167°, und 170°—171° lagen. Der hierbei zurückbleibende, in Benzol anscheinend sehr schwer lösliche Rückstand (1,0 g) erforderte zur klaren Lösung etwas weniger als 70 ccm einer siedend heißen Mischung von 30 ccm absolutem Alkohol und etwa 70 ccm Wasser. Beim Erkalten kristallisierte 0,41 g eines sandfarbenen, glänzenden Kristallpulvers aus, welches bei 297° bis 298° unter Gasentwickelung zu einer klaren, gelbbraunen Flüssigkeit schmolz. Bei weitem die größte Fraktion war die erste (Schmelzp. 140°—143°); sie wog 4,7 g und war wohl sicher schon sehr reine Anthranilsäure. Eine Säure vom konstanten Schmelzp. 165° konnte nicht gewonnen werden, ebenso wenig Anthranoylanthranilsäure (Schmelzp. 201°), womit aber nicht gesagt sein soll, daß diese Säuren in dem Reaktionsprodukte überhaupt ganz fehlten.

Reagenzglasversuche zur Identifizierung und Prüfung der Reinheit des Isatosäureanhydrids.

Isatosäureanhydrid ist namentlich im unreinen Zustande oft nicht leicht zu erkennen. Bei der üblichen Schmelzpunktbestimmung beobachtet man je nach der Erwärmungsgeschwindigkeit die verschiedenartigsten, oft sehr wenig scharfen und charakteristischen Erscheinungen. Daher sind sichere Identifizierungsreaktionen sehr erwünscht. Im folgenden sind einige derselben zusammengestellt.

1. Eine kleine Probe sehr fein pulverisiertes Isatosäureanhydrid wird mit etwas Wasser übergossen und unter Umschütteln mit gerade so viel ein- bis zweifach normaler Natronlauge tropfenweise versetzt, daß beim Umschütteln eben gerade klare Lösung entsteht[1]); nun wird sofort mit verdünnter Salz-

gefunden, bei dem nur mit Essigsäure, aber gar nicht mit Schwefelsäure angesäuert worden war.

[1]) Bei diesen und den folgenden Versuchen kommt es darauf an, Alkalilaugen und Säuren schnell und sicher in genau abgezählter Tropfen-

säure oder Essigsäure angesäuert. Hierbei fällt ohne Kohlensäureentwickelung Isatosäureanhydrid als weißer Brei, manchmal in Form deutlich erkennbarer weißer Nadeln aus. Wenn der Versuch nicht schnell genug ausgeführt wird, oder wenn zuviel Alkali zugegen war, fällt Isatosäureanhydrid in ungenügender Menge oder gar nicht aus, oder man beobachtet Kohlensäureentwickelung, oder milchige, amorphe Fällung, oder andere Störungen. Wenn man, was bei einiger Übung überflüssig ist, sehr vorsichtig sein will, kühlt man vor dem Versuch Wasser und Natronlauge auf 0° ab und führt den ganzen Versuch bei 0° aus.

2. Man übergießt eine Probe Isatosäureanhydrid mit wenig Wasser und setzt unter Umschütteln zwei- bis dreifach normale Natronlauge tropfenweise hinzu, bis eben gerade klare Lösung eintritt. Dies darf nicht zu langsam ausgeführt werden, weil aus Isatosäureanhydridnatrium in wäßriger zimmerwarmer Lösung anthranoylanthranilsaures Natrium entstehen kann. Nun setzt man noch zwei- bis zweiundeinhalbmal soviel Natronlauge hinzu und läßt einige Minuten lang bei Zimmertemperatur stehen. Hierbei wird alles Isatosäureanhydrid in isatosaures bzw. anthranilsaures und kohlensaures Natrium verwandelt. Man verdünnt die Lösung mit etwa ihrem halben Volumen Wasser und säuert mit verdünnter Essigsäure an. War das Isatosäureanhydrid rein, so braust die Lösung beim Ansäuern auf (Kohlensäure) und bleibt völlig klar. Enthielt das Isatosäureanhydrid Anthranoylanthranilsäure oder andere komplizierte Säuren, bzw. deren Salze, was gelegentlich vorkommt, so scheiden sich beim Ansäuern Niederschläge ab. Anthranilsäure kristallisiert hierbei nicht aus, oder wenigstens nur sehr langsam, weil die Lösung zu verdünnt ist. Vielleicht wird es

---

zahl ins Reagenzglas einfließen zu lassen. Man lasse daher niemals die Reagenzien direkt aus den Reagenzvorratsflaschen in die Reagenzgläser eintropfen, denn dabei können nur zu leicht grobe Fehler vorkommen. Viel sicherer und bequemer ist es, das Reagenz aus einem passend bemessenen Glasrohr abtropfen zu lassen, welches wie eine Pipette verwendet und an seinem oberen, trockenen Ende mit dem trockenen Zeigefinger verschlossen wird. Das Glasrohr ist zweckmäßig etwa 25 cm lang; es wird nicht durch Ansaugen mit dem Munde gefüllt, sondern nur durch Eintauchen in ein Reagenzglas, welches mit der betreffenden Lauge oder Säure zu etwa drei Vierteln gefüllt ist.

sich in gewissen Fällen empfehlen, mit verdünnter Salzsäure, statt mit verdünnter Essigsäure anzusäuern. Hierzu ist zu bemerken, daß Anthranoylanthranilsäure, namentlich in amorpher Form, unmittelbar nach der Ausfällung sich in recht verdünnter Salzsäure auflöst, daß aber ihr Chlorhydrat in nur mäßig verdünnter Salzsäure recht schwer löslich ist.

3. Die Abscheidung der bei der Zersetzung des Isatosäureanhydrids mit Alkalilauge entstehenden Anthranilsäure in kristallisierter Form gelingt im Reagenzglasversuch nur dann, wenn man in hinreichend konzentrierter Lösung arbeitet. Dem entspricht folgende Vorschrift: Eine Probe fein pulverisiertes Isatosäureanhydrid wird ohne Wasserzusatz mit einigen wenigen Tropfen dreifach normaler Natronlauge unter Umschütteln versetzt, so daß eben gerade klare Lösung entsteht (aus dem oben angeführten Grunde nicht zu langsam ausführen!). Nun wird sofort noch ein- bis anderthalbmal soviel Natronlauge zugegeben und die Lösung etwa eine halbe Minute lang zum Kochen erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit etwa achtfach normaler Essigsäure (Gemisch etwa gleicher Valumina Eisessig und Wasser) vorsichtig eben gerade angesäuert (Tüpfelprobe mit Lackmus). Unter starker Kohlensäureentwicklung entsteht eine meist klare, oft blau fluoreszierende Lösung, die oft schon nach wenigen Minuten spontan, oder beim Reiben mit dem Glasstab, sicher aber beim Impfen mit etwas reiner Anthranilsäure, letztere in Form glitzernder, fast farbloser Nadelbüschel abscheidet. Hat man kein Impfmaterial zur Hand, so kann die Abscheidung der Anthranilsäure gelegentlich wohl stundenlang ausbleiben; man erhält dann aber schließlich zwar etwas bräunlichgefärbte, aber schön entwickelte, derbe Prismen und Tafeln.

4. Auch die Zersetzung des Isatosäureanhydridnatriums in kalter wäßriger Lösung kann zu einem instruktiven Reagenzglasversuch verwendet werden. Etwa 0,1—0,2 g fein pulverisiertes Isatosäureanhydrid werden mit etwa 0,5 ccm Wasser übergossen, mit dem Glasstab gut durchgerührt und tropfenweise mit so viel 2-fach normaler Natronlauge versetzt, bis eben klare Lösung entsteht. Alkaliüberschuß ist möglichst auszuschließen, daher empfiehlt es sich, nicht zu wenig Isatosäure-

anhydrid anzuwenden. Die Lösung[1]) scheidet bei Zimmertemperatur meist schon 5—10 Minuten nach Herstellung der klaren Lösung Isatosäureanhydrid in fast weißen, schwach gelbstichigen glitzernden Nädelchen ab. Etwa eine Stunde später filtriert man die Nädelchen ab und versetzt das Filtrat sehr vorsichtig mit etwa 8-fach normaler Essigsäure. Hierbei beobachtet man deutliche Kohlensäureentwicklung unter Ausfällung einer milchigen Emulsion, welche, sofern die Lösung noch nicht sauer ist, beim Umschütteln ganz oder teilweise wieder verschwindet; bei Zusatz von mehr Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion entsteht eine bleibende milchige Trübung und Ausscheidung einer mehr flockigen als käsigen Fällung (Anthranoylanthranilsäure, vielleicht verunreinigt durch andere komplizierte Säuren). Diese käsige Fällung kann manchmal mit dem Glasstab zu einem plastischen Klumpen zusammengedrückt werden, der bald krümelig zerfällt.

5. Der oben angeführten Zersetzung des Isatosäureanhydridbaryums in kochender wäßriger Lösung und des Isatosäureanhydrids in kochendem Wasser bei Gegenwart von wenig Alkalilauge ist folgender Versuch nachgebildet: Man übergießt fein gepulvertes Isatosäureanhydrid mit etwas Wasser, erhitzt bis nahe zum Sieden und setzt von Zeit zu Zeit einen Tropfen 1- oder 2-fach normaler Natronlauge hinzu, bis eine klare Lösung entsteht. Dicht unter und bei der Siedetemperatur bemerkt man Kohlensäureentwicklung.

Man kann den Versuch auch so ausführen, daß man das feingepulverte Isatosäureanhydrid mit so viel 1- oder 2-fach normaler Natronlauge versetzt, daß eine klare oder fast klare Lösung entsteht, die man zum Sieden erhitzt. Sollte das Isatosäureanhydrid beim Kochen nicht völlig in Lösung gehen, so ist nochmals eine minimale Menge Alkali zuzusetzen. Auch hier entwickelt die heiße Lösung Kohlensäure; man kocht bis zur Beendigung derselben.

Die nach der einen oder anderen Art gewonnene Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, wobei die schon häufig er-

---

[1]) Die Lösung zu filtrieren, ist wegen des Zeitverlustes wenn möglich zu vermeiden; meist ist es auch gar nicht nötig.

wähnte, zunächst amorphe, käsige, bald aber krümelig werdende Fällung entsteht (im wesentlichen Anthranoylanthranilsäure).

Die bei den verschiedenen Versuchen entstehenden Fällungen sind meist schon durch ihr Aussehen leicht voneinander zu unterscheiden. Nur Anthranilsäure und Isatosäureanhydrid sehen manchmal einander recht ähnlich (glitzernde Nadeln). Irrtümer werden daraus kaum entstehen, denn auch die Anthranilsäure ist äußerst leicht zu identifizieren (leicht löslich in verdünnter Salzsäure, schwer lösliches Kupfersalz).

Es dürfte wohl nicht viele Substanzen geben, die, wie Isatosäureanhydrid, eine so große Zahl verschiedener Versuche mit so wenigen Reagentien (Natronlauge, Essigsäure, Salzsäure) auszuführen gestatten.

Zu Identifizierungszwecken verwendete ich meist die 1., 2. und 3., oder die 1., 2. und 4. Reaktion.

Meinen Assistenten, den Herren Dr. Wünsch und Dr. Köhler, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben, danke ich bestens für ihre Hilfe.

---

90. Über die Verwendung des Nitrons zur Bestimmung der Salpetersäure in Flüssigkeiten, welche viel organische Substanzen enthalten;

von

Hartwig Franzen und E. Löhmann.

Wenn es sich darum handelt, Salpetersäure und salpetrige Säure nebeneinander zu bestimmen, ist es wohl am nächsten liegend, in der Weise zu verfahren, daß man zunächst die Summe dieser beiden Säuren ermittelt, dann gesondert die Menge der salpetrigen Säure durch Titration mit Permanganat bestimmt und nun aus den so erhaltenen Zahlen die Menge der Salpetersäure berechnet. Für die Bestimmung der Gesamtmenge des oxydierten Stickstoffs (Salpetersäure + salpetrige Säure) stehen eine ganze Reihe von Methoden zur Verfügung. Man kann die Substanz nach Lunge im Nitrometer mit konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber behandeln, und dadurch beide Körper in Stickoxyd überführen oder nach Schloesing-Grandeau die Reduktion zu Stickoxyd mit Eisenchlorür und Salzsäure vornehmen; aus der Menge des gefundenen Stickoxyds kann dann die Summe beider Körper berechnet werden. Ferner kann man nach der Methode von Ulsch die Menge des durch Reduktion aus diesen beiden Substanzen gebildeten Ammoniaks bestimmen oder den zur Reduktion nicht verwendeten Wasserstoff messen und so die Summe dieser beiden Säuren ermitteln.

In unserem speziellen Falle handelte es sich nun darum, die in einer Bakterienkulturflüssigkeit enthaltene Menge Salpetersäure und salpetrige Säure zu bestimmen. Sollte die Lungesche nitrometrische Methode zu diesem Zweck Anwendung finden, so mußte die Kulturflüssigkeit zunächst eingedampft und der Abdampfrückstand, welcher sirupöser Natur ist, quantitativ in das Nitrometerrohr übergeführt werden; dies letztere wäre natürlich mit recht erheblichen Schwierigkeiten verknüpft gewesen, da ja bekanntlich bei der Lungeschen

Methode die Schwefelsäure möglichst konzentriert sein muß und daher die Anwendung von Wasser zum Überspülen ausgeschlossen war. Außerdem war bei Anwendung dieser Methode zu befürchten, daß durch Berührung der konzentrierten Schwefelsäure mit den vorhandenen organischen Stoffen eine sekundäre Gasentwicklung eintreten würde, wodurch natürlich die Genauigkeit der Methoden beeinflußt würde. Die Schloesingsche Methode, bei welcher ein Eindampfen der zu untersuchenden Flüssigkeit nicht notwendig gewesen wäre, war ausgeschlossen wegen der Ungenauigkeit der Resultate, welche diese Methode an und für sich gibt. Die Methode von Ulsch, bei welcher die beiden Säuren zu Ammoniak reduziert werden und letzteres dann bestimmt wird, war nicht anwendbar, weil in einer Bakterienkulturflüssigkeit immer schon Ammoniak von vorneherein vorhanden ist. Die Wasserstoffdefizitmethode blieb aus dem Grunde unsicher, weil in der Kulturflüssigkeit, außer Salpetersäure und salpetriger Säure, noch andere reduzierbare Substanzen vorhanden sein konnten. Die Anwendung der drei gasvolumetrischen Methoden verbot sich außerdem noch aus folgendem Grunde. In den Bakterienkulturflüssigkeiten sind meistenteils erhebliche Mengen Alkalicarbonat vorhanden, und da nun bei den drei gasvolumetrischen Methoden in saurer Lösung gearbeitet wird, so würde sich dem zu messenden Gase (Stickoxyd oder Wasserstoff) auch Kohlendioxyd beimischen und die Resultate würden viel zu hoch ausfallen. Das Kohlendioxyd kann vor Beginn der Analyse nicht weggekocht werden, weil hierbei ebenfalls salpetrige Säure entweichen würde. Was die titrimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure mit Permanganat anbelangt, so konnte diese Methode nicht zur Anwendung kommen, da die zu untersuchende Flüssigkeit eine große Menge organischer Substanzen, welche ebenfalls durch Permanganatlösung oxydiert werden, enthält. Die einzige für unseren Zweck in Betracht kommende Methode war die von Busch[1]) angegebene Nitronmethode, und es hat sich im Verlaufe unserer Untersuchungen gezeigt, daß sie bei Anwesenheit von relativ viel organischen Substanzen ebenso genaue Resultate liefert wie ohne diese.

[1]) Ber. 38, 861; 39, 1401.

Sind in einer Substanz Salpetersäure und salpetrige Säure vorhanden, so kann man nach Busch zur Bestimmung dieser beiden Körper in folgender Weise verfahren. In einem Teil der Substanz wird die salpetrige Säure durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Salpetersäure verwandelt und nun durch Fällung mit Nitron die Gesamtmenge des oxydierten Stickstoffs (Salpetersäure + salpetrige Säure) als Nitronnitrat bestimmt. Dann wird in einem zweiten Teil der Substanz die salpetrige Säure durch Hydrazinsulfat zerstört und nun die Salpetersäure allein durch Fällung mit Nitron ermittelt.

Um die Methode kennen zu lernen, haben wir zuerst die Bestimmungen in rein wäßriger Lösung durchgeführt und uns hierbei genau an die Vorschriften von Busch gehalten.

Zunächst wurden Salpetersäurebestimmungen alleine durchgeführt. In vielen Fällen haben wir größere Mengen Salpetersäure in Arbeit genommen als Busch, da bei unseren Gärungsversuchen immer von $^1/_{100}$ Mol Salpetersäure ausgegangen wurde.

Tabelle I.

Nr.	Angew. Menge HNO_3 g	Berechn. Menge Nitronnitrat g	Gefund. Menge Nitronnitrat g	Differenz g	Gefund. Menge HNO_3 g	Differenz g	Gefund. Menge HNO_3 %	Differenz %
1	0,1058	0,6298	0,6294	− 0,0004	0,1057	− 0,0001	99,91	− 0,09
2	0,1268	0,7544	0,7519	− 0,0025	0,1264	− 0,0004	99,59	− 0,41
3	0,1157	0,6884	0,6868	− 0,0016	0,1154	− 0,0003	99,69	− 0,31
4	0,1250	0,7434	0,7427	− 0,0007	0,1248	− 0,0002	99,78	− 0,22
5	0,6325	3,7632	3,7696	+ 0,0064	0,6336	+ 0,0011	100,09	+ 0,09

Bei den Analysen Nr. 1—4 wurde das Kaliumnitrat in 100 ccm Wasser, bei Nr. 5 in 200 ccm Wasser gelöst. Wie aus den Analysenzahlen hervorgeht, sind die Fehler von annähernd derselben Größenordnung, wie sie auch Busch angibt.

Weiter wurde dann Salpetersäure + salpetrige Säure, nach Überführung der letzteren in Salpetersäure mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd, bestimmt.

Tabelle II.

Nr.	Angew. Menge HNO_3 + HNO_2 angegeben als HNO_3 g	Berechn. Menge Nitronnitrat g	Gefund. Menge Nitronnitrat g	Differenz g	Gefundene Menge HNO_3 g	Differenz g	Gefundene Menge HNO_3 %	Differenz %
6	0,2565	1,5261	1,5155	− 0,0106	0,2545	− 0,0020	99,23	− 0,77
7	0,2577	1,5332	1,5245	− 0,0087	0,2560	− 0,0017	99,35	− 0,65
8	0,2598	1,5457	1,5327	− 0,0130	0,2574	− 0,0024	99,08	− 0,92
9	0,2598	1,5457	1,5370	− 0,0087	0,2581	− 0,0017	99,35	− 0,65
10	0,2598	1,5457	1,5331	− 0,0126	0,2575	− 0,0023	99,10	− 0,90

Es wurden angewendet bei Analyse Nr. 6 0,1705 g HNO_3 + 0,06411 g HNO_2, bei Analyse Nr. 7 0,1717 g HNO_3 + 0,0641 g HNO_2, bei Analyse Nr. 8—10 0,1720 g HNO_3 und 0,0655 g HNO_2; die Substanzmenge wurde in 100 ccm Wasser gelöst.

Die Zerstörung der salpetrigen Säure in einem Gemisch von Salpetersäure und salpetriger Säure wurde genau nach der Vorschrift von Busch durch Auftropfen der konzentrierten Lösung der beiden Salze auf fein gepulvertes Hydrazinsulfat vorgenommen.

Tabelle III.

Nr.	Angew. Menge HNO_3 g	Berechn. Menge Nitronnitrat g	Gefund. Menge Nitronnitrat g	Differenz g	Gefund. Menge HNO_3 g	Differenz g	Gefund. Menge HNO_3 %	Differenz %
11	0,3760	2,2370	2,2369	— 0,0001	0,3757	— 0,0003	99,92	— 0,08
12	0,3755	2,2339	2,2530	+ 0,0191	0,3784	+ 0,0029	100,76	+ 0,76
13	0,3905	2,3233	2,3296	+ 0,0063	0,3912	+ 0,0007	100,19	+ 0,19

Es wurden zugesetzt zu Analyse Nr. 11 0,0628 g HNO_2, zu Analyse Nr. 12 0,1255 g HNO_2 und zu Analyse Nr. 13 0,0628 g HNO_2. Die erhaltenen Analysenresultate stimmen recht gut.

Nachdem die Methode in rein wäßriger Lösung eingeübt worden war, konnte dazu übergegangen werden, sie für Bouillonlösung auszuprobieren. Zuerst waren aber noch einige Vorfragen zu erledigen. Da in Bakterienkulturen immer organische

Säuren als Stoffwechselprodukte auftreten, war zu untersuchen, wie sich diese gegen Nitron verhalten. Als am häufigsten sich bildende Säuren kommen in diesem Falle Oxalsäure, Milchsäure und Bernsteinsäure in Betracht. Es zeigte sich, daß Milchsäure und Bernsteinsäure selbst in konzentrierten Lösungen weder in der Wärme noch bei 0° mit Nitron eine Fällung geben und auch das quantitative Ausfallen des Nitronnitrats nicht hindern. Betreffs der Oxalsäure findet sich bei Busch die Bemerkung, daß Nitronoxalat in Wasser schwer löslich ist, daß aber eine Fällung von Nitronoxalat in stark schwefelsaurer Lösung nicht auftritt. Es kam nur nun darauf an, zu sehen, wieviel Schwefelsäure einer Lösung mit bestimmtem Oxalsäuregehalt zugesetzt werden muß, um sicher das Ausfallen von Nitronoxalat zu hindern. Es wurde gefunden, daß ein Zusatz von 2 ccm konz. Schwefelsäure zu einer Lösung von 0,5 g Oxalsäure in 200 ccm Wasser genügt, um ein Ausfallen von Nitronoxalat zu unterbinden. Nachdem dies festgestellt worden war, lag aber immerhin noch die Möglichkeit vor, daß beim Fällen von Salpetersäure mit Nitron bei Anwesenheit von Oxalsäure doch immerhin etwas Nitronoxalat mitgerissen würde, oder daß durch die angewandte Konzentration der Schwefelsäure ein quantitatives Ausfallen des Nitronnitrats verhindert würde. Es wurden deshalb in dieser Richtung einige quantitative Versuche ausgeführt.

Ca. $^1/_{100}$ Mol Kalisalpeter wurde in 200 ccm Wasser gelöst, 0,5 g Oxalsäure und 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt und nun die Fällung der Salpetersäure vorgenommen.

Tabelle IV.

Nr.	Angew. Menge HNO_3 g	Berechn. Menge Nitronnitrat g	Gefund. Menge Nitronnitrat g	Differenz g	Gefund. Menge HNO_3 g	Differenz g	Gefund. Menge HNO_3 %	Differenz %
14	0,6657	3,9607	3,9350	— 0,0257	0,6614	— 0,0043	99,27	— 0,73
15	0,6397	3,8061	3,8010	— 0,0051	0,6389	— 0,0008	99,79	— 0,21

Aus den Analysenzahlen geht hervor, daß keiner der beiden weiter oben besprochenen Fälle eintritt.

Nun wurde dazu übergegangen, die Fällung der Salpetersäure in Bouillonlösung vorzunehmen. Als Bouillon fand die übliche Nährbouillon Benutzung, welche nach der Verschrift in dem Buche von Carl Günther „Einführung in das Studium der Bakteriologie“ 6. Auflage, Leipzig 1906, S. 203 dargestellt worden war. Qualitative Versuche ergaben, daß die gewöhnliche Nährbouillon auf Zusatz von Nitron und Abkühlen auf 0° keinen Niederschlag gab; ferner zeigte sich, daß das Nitronnitrat aus Bouillon sehr viel langsamer und in gröberen Kristallen ausfiel, als aus wäßriger Lösung.

Die quantitativen Versuche wurden in folgender Weise vorgenommen. Ca. $^1/_{100}$ Mol Kaliumnitrat wurde in 100 ccm Wasser gelöst, 100 ccm Bouillon hinzugefügt und dann die Fällung in der gewöhnlichen Weise ausgeführt.

Tabelle V.

Nr.	Angew. Menge HNO_3 g	Berechn. Menge Nitronnitrat g	Gefund. Menge Nitronnitrat g	Differenz g	Gefund. Menge HNO_3 g	Differenz g	Gefund. Menge HNO_3 %	Differenz %
16	0,6579	3,9144	3,4719	— 0,4425	0,5831	— 0,0748	88,63	— 11,37
17	0,6399	3,8073	3,4585	— 0,3488	0,5808	— 0,0591	90,77	— 9,23
18	0,6444	3,8339	3,4248	— 0,4091	0,5752	— 0,0692	89,26	— 10,74

Wie aus den Analysenzahlen hervorgeht, wurde immer viel zu wenig Salpetersäure gefunden. Dieses eigentümliche Verhalten konnte verschiedene Gründe haben; entweder war das Nitronnitrat in Bouillon bedeutend leichter löslich als in Wasser oder es wurde durch gewisse Stoffe der Bouillon, welche als Schutzkolloide wirkten, in kolloidaler Form in Lösung gehalten. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten ließ sich in folgender Weise entscheiden. Gleiche Mengen Nitronnitrat wurden mit 100 ccm Bouillon und mit 100 ccm Wasser drei Stunden lang auf einer Schüttelmaschine geschüttelt, dann abfiltriert und das Nitronnitrat gewogen; war das Nitronnitrat in Bouillon leichter löslich als in Wasser, so mußte die Nitronnitratmenge, welche mit Bouillon geschüttelt worden war, einen größeren Gewichtsverlust erlitten haben als die, welche mit Wasser geschüttelt worden war; war dagegen das Nitronnitrat in kolloidaler

Lösung gehalten worden, so mußte die Gewichtsabnahme in beiden Fällen gleich sein. Es zeigte sich, daß das letztere der Fall war.

Tabelle VI.

Nr.	Angewandte Menge Nitronnitrat g	Gefundene Menge Nitronnitrat g	Differenz g	Gefundene Menge Nitronnitr. %	Differenz %
19	1,8734	1,8275	— 0,0459	97,55	— 2,45
20	1,8765	1,8300	— 0,0465	97,52	— 2,48

Nr. 19 wurde mit Wasser, Nr. 20 mit Bouillon geschüttelt.

Da das Nitronnitrat in kolloidaler Form in Lösung gehalten wurde, so mußte sich diesem Übelstand durch Zusatz eines Elektrolyten abhelfen lassen und es zeigte sich, daß ein Zusatz von 2—2½ ccm konz Schwefelsäure zu 200 ccm Flüssigkeit genügt, um eine quantitative Ausfällung des Nitronnitrats zu bewirken. Bei den folgenden Analysen wurde ca. $^1/_{100}$ Mol Kaliumnitrat in 100 ccm Wasser + 100 ccm Bouillon gelöst.

Tabelle VII.

Nr.	Angewandte Menge HNO_3 g	Berechnete Menge Nitronnitrat g	Gefundene Menge Nitronnitrat g	Differenz g	Gefundene Menge HNO_3 g	Differenz g	Gefundene Menge HNO_3 %	Differenz %
21	0,6587	3,9191	3,9184	— 0,0004	0,6581	— 0,0006	99,91	— 0,09
22	0,6448	3,8365	3,8426	+ 0,0069	0,6453	+ 0,0005	100,08	+ 0,08
23	0,6609	3,9319	3,9359	+ 0,0030	0,6610	+ 0,0001	100,02	+ 0,02
24	0,6491	3,8617	3,8693	+ 0,0076	0,6498	+ 0,0007	100,10	+ 0,10
25	0,6586	3,9184	3,9276	+ 0,0092	0,6596	+ 0,0010	100,15	+ 0,15

Analyse Nr. 21 und 22 erhielten einen Zusatz von 2 ccm, Analyse Nr. 23—25 einen Zusatz von 2½ ccm konzentrierte Schwefelsäure.

Zu bemerken ist hierzu noch, daß bei diesen stark schwefelsauren Lösungen zur quantitativen Ausfällung der Salpetersäure ein recht großer Überschuß von Nitron, ca. $^1/_3$ mehr als der Theorie entspricht, genommen werden muß.

Die Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure durch Wasserstoffsuperoxyd verläuft bei Gegenwart von Bouillon ebenso gut, wie in rein wäßriger Lösung. Das salpetersaure und salpetrigsaure Salz wurde in 100 ccm Wasser + 100 ccm Bouillon gelöst und die Oxydation dann nach der Vorschrift von Busch vorgenommen; bei der Fällung wurde wieder ein Zusatz von $2^1/_2$ ccm konz. Schwefelsäure gemacht.

Tabelle VIII.

Nr	Angew. Menge HNO_3 + HNO_2 angegeben als HNO_3 g	Berechnete Menge Nitronnitrat g	Gefundene Menge Nitronnitrat g	Differenz g	Gefundene Menge HNO_3 g	Differenz g	Gefundene Menge HNO_3 %	Differenz %
26	0,6453	3,8393	3,8485	+ 0,0092	0,6463	+ 0,0010	100,16	+ 0,16
27	0,6201	3,6893	3,6999	+ 0,0106	0,6214	+ 0,0013	100,20	+ 0,20

Es wurden verwendet bei Analyse Nr. 26 0,5612 g HNO_3 + 0,0628 g HNO_2, bei Analyse Nr. 27 0,5360 g HNO_3 + 0,0628 g HNO_2.

Die Zerstörung der salpetrigen Säure durch Hydrazinsulfat und nachfolgende Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart von Bouillon wurde in folgender Weise ausgeführt. Das Nitrat + Nitrit wurde in 100 ccm Bouillon + 100 ccm Wasser gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade auf einige ccm eingedampft nnd nun auf fein gepulvertes Hydrazinsulfat gegossen; die Flüssigkeit wurde dann auf 200 ccm verdünnt und nach Zusatz von $2^1/_2$ ccm konz. Schwefelsäure in der gewöhnlichen Weise mit Nitron gefällt.

Tabelle IX.

Nr.	Angewandte Menge HNO_3 g	Berechnete Menge Nitronnitrat g	Gefundene Menge Nitronnitrat g	Differenz g	Gefundene Menge HNO_3 g	Differenz g	Gefundene Menge HNO_3 %	Differenz %
28	0,3784	2,2513	2,2562	+ 0,0049	0,3789	+ 0,0005	100,14	+ 0,14
29	0,3774	2,2450	2,2414	— 0,0036	0,3764	— 0,0010	99,74	— 0,26
30	0,3938	2,3430	2,3453	+ 0,0023	0,3939	+ 0,0001	100,02	+ 0,02

Analyse Nr. 28 erhielt einen Zusatz von 0,0628 g HNO_3, Nr. 29 und 30 einen Zusatz von 0,1255 g HNO_3.

Wie aus den Analysenzahlen hervorgeht, sind die auf diese Weise erhaltenen Resultate recht befriedigend.

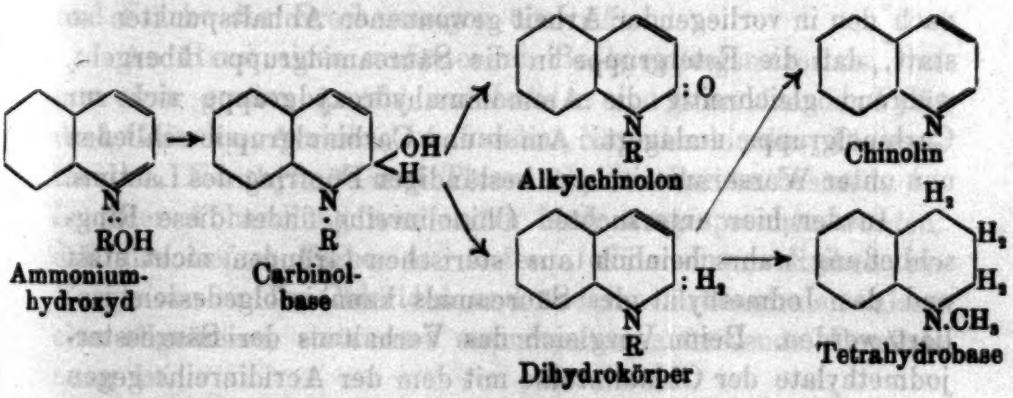
Die Methode von Busch zur Bestimmung von Salpetersäure und salpetriger Säure nebeneinander gibt in Bouillonlösung ebenso genaue Resultate wie in wäßriger Lösung, wenn man auf je 200 ccm Flüssigkeit 2—$2^1/_2$ ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzusetzt.

Über Jodmethylate der Cinchoninsäureester und ihre Farbe;

von

Herman Decker und **Percy Remfry.**

1893 haben sowohl Roser als auch Decker[1]) übereinstimmend die bei energischer Einwirkung von Alkalien auf quaternäre Cyclammoniumhydroxyde eintretenden Reaktionen so gedeutet, daß die indermediär entstehenden isomeren ätherlöslichen Basen, ähnlich wie Benzaldehyd, eine Verwandlung nach zwei Richtungen erleiden und ein Molekül Cyclaminon neben einem Molekül Cyclaminan (Dihydrocyclamin) entstehen. Später[2]) zeigte der eine von uns, daß speziell aus den Chinolinjodalkylaten aber neben Alkylchinolon nicht Alkylchinolan (1, 2-Dihydroalkylchinolin), sondern Tetrahydroalkylchinolin sich bildet. Die ursprüngliche Auffassung schien danach nicht mehr zutreffend zu sein, wir halten sie aber dennoch möglicherweise für die richtige, wie hier ausdrücklich hervorgehoben sein möge, indem die Bildung des Tetrahydroderivates sekundär



aus dem Dihydrokörper hat erfolgen können, und zwar in derselben Weise, wie dies im Falle der Doebnerschen Chinal-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 47, 222.

[2]) Ber. 36, 2569.

dinsynthese nachgewiesen ist, wo, anstelle des primär zu erwartenden Dihydrochinaldins, Chinaldin neben Tetrahydrochinaldin isoliert worden sind.

Die vorhandenen Literaturangaben ließen nun vermuten, daß man aus den Cinchoninsäurejodmethylaten den primär entstehenden Dihydrokörper[1]) isolieren und seinen Übergang in das Tetrahydroderivat verfolgen könne. Aus diesem Grunde nahmen wir die Untersuchung der genannten Jodmethylate auf, haben aber konstatieren müssen, daß dieselben kein geeignetes Material zur einwandfreien Lösung der Frage abgeben; mehr Aussicht in dieser Richtung scheint die Untersuchung der quaternären Benzylderivate der Cinchoninsäure zu bieten; indessen hatten sich im Laufe der Arbeit Gesichtspunkte und Reaktionen von einigem Interesse ergeben, die wir hier schildern wollen.

Es zeigte sich, daß man die Jodmethylate der Cinchoninsäureester mit außerordentlicher Leichtigkeit in das Jodmethylat des Cinchoninsäureamids überführen kann, ohne daß tiefergehende Umsetzungen Platz greifen. Dieses Verhalten gibt den Schlüssel zu einer ähnlichen Reaktion, die früher Decker und Schenk[2]) gefunden hatten, nämlich die Verwandlung des Jodmethylates des Phenylacridincarbonsäureesters vermittelst Ammoniak oder primärer Amine in Methyl-Phenylacridanlactime. Diese Umsetzung, die in der Kälte verläuft, findet nach den in vorliegender Arbeit gewonnenen Anhaltspunkten so statt, daß die Estergruppe in die Säureamidgruppe übergeht, während gleichzeitig die Ammoniumhydroxydgruppe sich zur Carbinolgruppe umlagert. Amid- und Carbinolgruppe schließen nun unter Wasseraustritt zum beständigen Fünfring des Lactims.

In der hier untersuchten Chinolinreihe findet diese Ringschließung wahrscheinlich aus sterischen Gründen nicht statt und das Jodmethylat des Säureamids kann infolgedessen isoliert werden. Beim Vergleich des Verhaltens der Säureesterjodmethylate der Chinolinreihe mit dem der Acridinreihe gegen Alkalien treten ganz analoge Verhältnisse hervor: während im ersteren Falle die Betainform beständig und isolierbar ist, weil ein Lacton wahrscheinlich infolge derselben Ursachen

---

[1]) Ber. 37, 1005. [2]) Ber. 39, 748 (1906).

sterischer Natur nicht entsteht, ist in der zweiten, früher von dem einen von uns und Th. Hock[1]) untersuchten die Betaïnform nur flüchtig in der Lösung zu beobachten und das farblose Lacton das endgültige Produkt der Reaktion.

Das Studium der Betaïn-Lacton-isomerie der Cyclamine bot auch insofern ein Interesse, als von ihm einige Aufklärung über analoge, aber kompliziertere Verhältnisse bei Narkotin, Hydrastin und ähnlichen Alkaloiden zu erhoffen ist. Es scheint die Betaïngrupierung in allen Stellungen der Carboxylgruppe möglich zu sein und nur dort schwer zu fassen, wo ihre Umlagerung in ein Lacton stattfindet; die Lactongruppierung scheint im Gegensatze dazu an ganz bestimmte Stellungen der Carboxylgruppe gebunden zu sein.

Die zweite uns sehr willkommene Beobachtung bezieht sich auf die Farbe der Jodmethylate und ihr Verschwinden in wäßriger Lösung.

Die gewonnenen Jodmethylate der Cinchoninsäureester zeigen nämlich in Substanz und in Lösung die typischen Farberscheinungen der Cyclammoniumjodide, die der eine von uns in einem Aufsatz über „Ionisation von Chromophoren“[2]) zusammengefaßt hatte, in ganz hervorragender Weise, und geben ein schönes, verhältnismäßig nicht schwer zugängliches Präparat zur Demonstration der dort besprochenen Phänomene ab, das alle bis jetzt durchgeprüften und empfohlenen an Sichtbarkeit und Stärke der Erscheinungen übertrifft.

An Hand eines umfassenden Beobachtungsmaterials, das aus einer großen Anzahl von Jodiden und Bromiden der Pyridin-, Chinolin-, Acridin-, Isochinolin-, Naphthochinolin-, Phenanthridin-, Xanthylium- und Thioxanthylium-Reihen bestand, ist in jener Abhandlung zum ersten Male ausgesprochen worden, daß die tiefere Farbe der festen Jodide dieser Reihen im Vergleiche zu den Chloriden und anderen farbneutralen Salzen eine allgemeine, stets und ausnahmslos auftretende Erscheinung ist.

Dort ist auch zuerst mitgeteilt worden, daß ganz allgemein diese dunklere Farbe in wäßeriger Lösung bei genügender

[1]) Ber. 37, 1005 (1904). Methylierung der Phenylacridincarbonsäure.
[2]) Ber. 37, 2938 (1904).

Verdünnung verschwindet bzw. in einigen Fällen nur derjenige Rest von Farbe übrig bleibt, der den farbneutralen Salzen (Chloriden, Nitraten usw.), also dem organischen Ammoniumion zukommt.

Ferner ist dort zuerst auf die vollkommene Analogie dieser Erscheinung mit dem Verhalten der Bromide und Jodide bekannter Schwermetalle hingewiesen worden. Die auf ganz verschiedenen Gebieten der Chemie sich abspielenden Phänomene sind auf eine gemeinsame Ursache zurückgeführt worden, auf die Ionisation der chromophoren Gruppe.[1]) Ferner wurde an dem typischen Beispiele des a-Nitrochinolinjodmethylats[2]) gezeigt, daß

---

[1]) Wie ich später erfahren habe, ist diese Erklärung speziell für den Fall der Bleihalogenide seit langem die übliche, und als Vorlesungs-Experiment zur Demonstration der Ionisation ist die Ausscheidung des gelben Bleijodids aus der farblosen wäßrigen Lösung beim Abkühlen benutzt worden. Ich habe also nur in der richtigen Erkenntnis der ursächlichen Zusammengehörigkeit der Phänomene die Anwendung der herrschenden Anschauung auf die größere und variationsfähigerere Gruppe der organischen Cyclammoniumjodide gemacht. Es wäre interessant, festzustellen, von wem die Erklärung ursprünglich herrührt. D.

[2]) Durch einen Vortrag in der deutschen chemischen Gesellschaft bin ich darauf aufmerksam gemacht worden, daß Hantzsch sich auch dieser Frage zugewandt hat. Ich hätte kaum Veranlassung genommen, auf die Publikation [Ber. 42, 69 (1909)] einzugehen, da für mich die darin enthaltenen Tatsachen nichts wesentlich Neues hatten, wenn ich nicht in einem Zusammenhange zitiert worden wäre, welcher meine Beteiligung an der Frage über die Farbe der Cyclammoniumjodide kaum im richtigen Lichte erscheinen läßt. Es heißt a. a. O.: „Auffallenderweise bleibt also die Farbverschiedenheit der festen Salze beim Übergang in Chloroformlösung erhalten." Diese Ausdrucksweise muß die irrtümliche Meinung erregen, die Tatsache wäre neu, denn weshalb sollte eine bekannte, mit der z. Z. herrschenden Theorie in Übereinstimmung befindliche auffallen? Ebendaselbst heißt es: „Nach der bemerkenswerten Entdeckung H. Deckers" soll die Entfärbung der alkoholischen Lösung des Nitrochinolinjodmethylats durch Zusatz von Wasser erst langsam eintreten, und deshalb schon könne das Phänomen mit Ionisation „nichts zu tun haben". Nie habe ich diese Beobachtung gemacht und mich auch neuerdings davon überzeugt, daß die Farbe im gleichen Zeitmaß verschwindet, als man Wasser zugibt. Ich muß also die mir zugeschobene „bemerkenswerte Entdeckung", sowie den im Nachsatz enthaltenen Vorwurf, mich im Widerspruch mit den Elementarsätzen der Ionentheorie befunden zu haben, zurückweisen.

In meiner Abhandlung ist als Bedingung für das Zustande-

die Forderungen dieser Theorie auch insofern vollkommen erfüllt werden, indem ein nicht ionisierendes Lösungsmittel, wie Chloroform, die Farbe der festen Jodide ohne Abschwächung annimmt.

---

kommen der Farbe der Jodide angegeben, daß der Stickstoff, bzw. die isologen Elemente im aromatischen Ringe stehen müssen, und daß solche Jodide, „deren aromatische Reste nur am Stickstoff stehen und nicht einen Ring mit ihm bilden", farblos sind [Der Text ist an jener Stelle (Ber. 37, 2989, 6. Zeile von oben) durch einen Druckfehler verstümmelt, es soll heißen: „ebenso solche, deren" statt „ebenso sollen die"]. Danach war von vorneherein zu erwarten, daß das Jodid des Azobenzoltrimethylammoniums und des Diazo-p-Aminodiphenylamins nicht tiefer gefärbt sein werden, als die übrigen Salze dieser Basen. Diese beiden Fälle, welche H. (Ber. 41, 68) anführt, sind also nicht etwa, wie derselbe irrtümlich meint, mit den Anschauungen vom Jahre 1904 im Widerspruch, sondern im Gegenteil aus den damals bekannten Tatsachen abzuleiten. Würden diese Jodide eine tiefere Farbe, im Vergleiche mit den anderen Salzen, zeigen, dann würde diese, wie H. gezeigt hat, nicht zutreffende Tatsache im direkten Widerspruch mit dem zitierten Satze meiner Abhandlung stehen.

Die Publikation H.'s enthält außer Spektralmessungen, die etwas mehr, als man in diesem ungünstigen Falle mit dem Auge sieht, zeigen, und durchaus nur eine Bestätigung der früher von mir mitgeteilten Tatsachen bilden, noch Molekulargewichtsbestimmungen der Halogenmethylate des Phenylacridins, welche alle bis auf die des Jodids in Chloroform nicht weit von der Norm abweichende Zahlen geben. Die des Jodids zeigt die abnorme dreifache Molekulargröße. Aus dieser Tatsache wird der Schluß abgeleitet, daß die tiefer gefärbten Jodide polymer sind, und dadurch ihre Farbe „erklärt". Die Argumentation erleidet dadurch eine empfindliche Einbuße, daß auch farblose aliphatische Ammoniumchloride in Chloroformlösung abnorme Molekulargrößen zeigen. Die mitgeteilten Tatsachen halten sich im labilen Gleichgewicht.

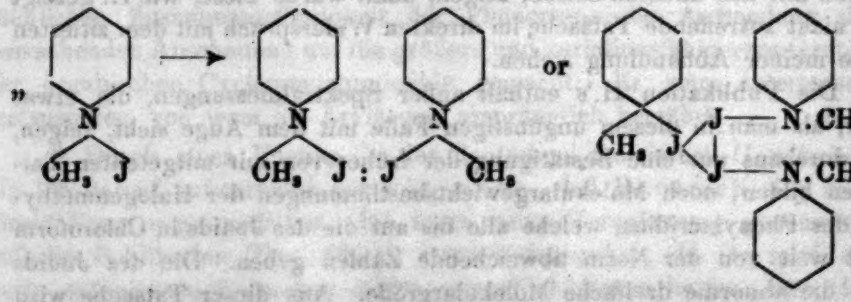
Seit mehr als Jahresfrist ist mir der Umstand, daß die Cyclammoniumjodide hohe Molekulargewichte in organischen Lösungsmitteln zeigen, durch eine Mitteilung von C. K. Tinkler bekannt. Hier sei ein Passus mit Erlaubnis des Absenders aus einem Briefe vom 21. Nov. 1907 an mich, aus Birmingham datiert, mitgeteilt:

„From the results of some work I did a little time ago on per „halogen Salts (Trans. Chem. Soc. 1907, 91, 996) and from the spectra „of some of the iodmethylates in chloroform, I have thought it possible, „that the coulour of the iodmethylates may be due to the combination of „two or more molecules of the substance by means of the iodine atoms, „and I have carried out some molecular weight determinations. From a „few preliminary experements by the depression of the freesing point „method, I have found that the iodmethylates of of pyridine, quinoline etc.

Experimentelles.

Zur Darstellung der Cinchoninsäure haben wir folgende billige und schnell zum Ziele führende Vorschrift ausgearbeitet. 62 g käufl. Cinchoninsulfat (= 50 g Base) werden in $1^1/_2$ Ltr. Wasser und 200 g engl. Schhwefelsäure zum Sieden

„have high molecular weights in diphenylamine solution; and from the ele„vation of the boiling point phenylacridine-methiodide has a high mole„cular weight in chloroform. In alkohol quinoline-methiodide schows „appairently the normal molecular weight, and although the solution is „coloured, some of the substance is probably ionised. I have also noticed „that pyridine-methiodide is quite colourless when freschly crystallised „from alcohol, but readily assumes a slight colour and an intense yellow „colour when dissolved in chloroform, liquid diphenylamin, pyridine etc. „whilst it is coulourless in alcohol and in water as you point on. It „appears probable therfore that these is some change in constitution pro„duced by solution in these solvents. Possibly

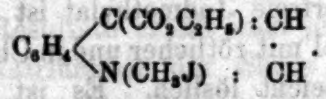


Es mag sein, daß die Farbe der Jodide teilweise oder ganz so zustande kommt, wie Tinkler es sich vorstellt, indem das ringförmig oder doppelt gebundene Jod Chromophor wird. Man müßte aber doch eine zahlengemäße Korrelation zwischen Farbenintensität und Molekulargewicht, also zwischen den spektro-, ebullio-, und kryoskopischen Messungen, wenn auch nur in Form von gleichmäßig verlaufenden Kurven, vorweisen können, um dieser Hypothese beweisende Kraft zu verleihen. Eine derartige Überlegung und die höheren Anforderungen an die experimentelle Begründung einer Theorie mögen dazu beigetragen haben, daß der englische Forscher sein Material und seine Ansichten noch nicht der Öffentlichkeit übergeben hat, obgleich aus der hier angeführten kurzen Mitteilung ersichtlich ist, daß seine Molekulargewichtsbestimmungen sich schon damals auf eine viel größere Anzahl von Jodiden und auf verschiedene Lösungsmittel ausdehnen, und sowohl auf kryo- als auch ebullioskopischem Wege ausgeführt waren. Außerdem hatten auch Spektralphotogramme Anhaltspunkte für die Strukturformeln gegeben, welche in der Tat Anspruch erheben können, die Farbigkeit zu erklären. Gegen die Tinklersche Hypothese spricht, daß bis jetzt kein einziges

gebracht und im Laufe einer Stunde eine Lösung von 134 g Kaliumbichromat allmählig eintropfen lassen, man kocht noch 4 Stunden lang, bis die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen hat. Man übersättigt mit konz. Ammoniak, kocht auf, bis sich der Geruch nach Acetamid zeigt, filtriert heiß, extrahiert den Niederschlag mit 3 Ltr. kochendem Wasser, engt ein, und schlägt die Säure mit Salzsäure nieder. Aus den in den Mutterlaugen sich ausscheidenden Kaliumsulfatmassen ist noch etwas Säure zu gewinnen. Aus heißem Wasser kristallisiert, schmolz die Säure bei 253°—254°. Die Ausbeute bei verschiedenen Versuchen war immer ca. 55% der Theorie. Wenn man statt Ammoniak Barythydrat nimmt, so steigt die Ausbeute bis 62,5%, was aber die Nachteile des Verfahrens nicht aufwiegt.

Den Äthylester erhielten wir nach der Vorschrift von Kolf und van Leent[1]) in einer Ausbeute von 77,5% der Theorie. Er sott bei 65 mm Druck und 215°.

Jodmetylat des Äthylesters,



2 g des Esters werden mit 1,5 g Dimethylsulfat $^1/_2$ Stunde lang auf 100° erwärmt, in Wasser gelöst, genau mit Bicarbonat neutra-

---

Jodmethylat in den aufgezählten Reihen bekannt ist, das nicht tiefer farbig war, als das Chlormethylat, und ich habe unter den vielen Jodiden, die ich unter den Händen gehabt habe, nie eine heller kristallisierende Modifikation entdecken können, es müßten also sämtliche bekannten Jodide der in Frage kommenden Reihen polymer sein, sie müßten mit großer Geschwindigkeit beim Lösen im Wasser in die monomere Modifikation übergehen und beim Ausfallen sich wieder polymerisieren. Als erste Ursache der Entfärbung muß man unter allen Umständen Ionisation oder Wasseraddition annehmen; letzteres in der Weise etwa, daß die zwei Restvalenzen von H_2O ± die Restvalenzen des Jods — J ± ersetzen, d. h. das assoziierte Jodmolekül zerfällt unter Bildung von Hydraten; es sind das Vorgänge, die an den Zerfall des flüssigen assoziierten Wassermoleküls lebhaft erinnern und vielleicht entwickelt sich hier ein Forschungsgebiet, welches erlaubt, in die noch so dunklen Erscheinungen der Assoziation von strukturtheoretischer und valenztheoretischer Seite einzudringen. D.

[1]) Rec. trav. chim. 8, 216.

lisiert, und mit festem Jodkalium versetzt. Die gelbe Farbe der Lösung schlägt in Rot um und es scheiden sich eine Menge kleiner gelber Kristalle ab, die sich aus Wasser umkristallisieren lassen. Mit den Mengen aus den Mutterlaugen beträgt die Ausbeute mehr als 70% der Theorie. Die gelben Kristalle des Jodmethylats verlieren leicht an der Luft Wasser unter Farbenumschlag nach Rot.

0,2143 g lufttrockene, aber nicht verwitterte gelbe Kristalle hinterließen nach 6 Stunden im Exsikkator 0,1948 g rotes wasserfreies Jodmethylat.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2NJ + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	9,58	9,47 %.

0,2179 g des getrockneten roten Körpers gaben 0,3651 g CO_2 und 0,811 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2NJ$:	Gefunden:
C	45,50	45,70 %
H	4,1	4,2 „

Der gelbe wasserhaltige Körper schmilzt bei 57°, der rote wasserfreie bei 63°.

Das rote wasserfreie Jodmethylat ist in Wasser mit sehr hellgelber, in Alkohol mit rötlicher und in Chloroform mit prächtiger roter Farbe leicht löslich. Es ist also hier ein Fall, wo die Farbe bereits durch Bildung eines Hydrates zum größten Teil verschwunden ist. Decker und Th. Hock haben schon früher ein ganz analog sich verhaltendes Jodmethylat beschrieben, nämlich das der Phenylacridincarbonsäure.[1])

Das Pikrat des N-Methyl-cinchoninsäure-äthyläthers wird aus einer alkoholischen Lösung des Jodids in Form von schönen gelben Kristallen, denen der Schmelzp. 140° zukommt, erhalten.

Einwirkung von Alkalien auf das Jodmethylat. Mit überraschender Leichtigkeit verläuft die Verseifung der Estergruppe des Jodmethylats: setzt man nämlich zur kalten

---

[1]) Ber. 37, 1011 (1904). Hantzsch a. a. O. S. 71 sagt „Aufnahme von Kristallwasser wirkt scheinbar antiauxochrom". (Soll offenbar nicht „scheinbar", sondern „anscheinend" heißen.) Die Tatsache ist also, wie aus dem Text ersichtlich, nicht neu, nur das Wort „antiauxochrom" ist neu.

wäßrigen Lösung desselben einen Tropfen Natronlauge oder Ammoniak, so entsteht zuerst ein dicker schmutzig-weißer Niederschlag — offenbar die Carbinolbase; setzt man noch weitere Mengen der alkalischen Reagentien zu, so geht wieder alles allmählich in Lösung, und aus dieser läßt sich nach Ansäuern und Zusatz von Jodkalium das bekannte gelbe Jodmethylat der freien Cinchoninsäure vom Schmelzp. 224° quantitativ isolieren, das leicht von dem veresterten dadurch unterschieden werden kann, daß es sich in der Wärme nicht rötet wie jenes.

Jodmethylat des Methylesters der Cinchoninsäure.

Man erhält diese Verbindung durch direktes Erwärmen von Cinchoninsäure (5 g) mit Dimethylsulfat (4 g) während $^1/_2$ Stunde auf 100° und Ausfällen der wäßrigen Lösung mit Jodkalium. Es scheinen sich daneben noch der freie Ester und das Jodmethylat der Cinchoninsäure zu bilden. Nach verschiedenen Reinigungsmanipulationen erhielten wir ein rotes[1]) Jodmethylat vom Schmelzp. 178° (Anal. I).

Viel bessere Resultate erhält man jedoch, wenn man das gut getrocknete Natriumsalz der Säure (1 Mol.) mit 2 Mol. Dimethylsulfat erwärmt und dann in derselben Weise verfährt. Die Substanz wurde im Exsikkator bis zum konst. Gewicht getrocknet (Anal. II).

0,2590 g gaben 0,4018 g CO_2 und 0,0838 g H_2O.
0,2239 g gaben 0,3595 g CO_2 und 0,0736 g H_2O.
0,3740 g gaben 14,7 ccm N bei 20,5° und 725 mm.

[1]) Dieses Salz ist wie die meisten Jodmethylate der Cyclammoniumbasen, über 100° erwärmt, dunkler gefärbt und zeigt auch intensiveren Oberflächenglanz, um bei Erkalten wieder hell zu werden. Den ersten derartigen Fall haben Claus und Decker vor 20 Jahren beschrieben, dies. Journ. [2] 39, 305. Ebenso ist die für Hantzsch ebenfalls neue Erscheinung der Dunkelfärbung der konzentrierten wäßrigen Lösungen der Salze in diesen Reihen ein sehr verbreitetes Phänomen. Eine Konstitutionsänderung im ersten Falle ist ausgeschlossen, da die Kristalle intakt bleiben. Die Verwendung dieser Tatsache für die Annahme entstehender Polymerie würde Dissoziation beim Abkühlen und Polymerisation beim Erwärmen verlangen. Beides ist unwahrscheinlich. Das Pyridinjodmethylat steht an der Grenze der mit dem Auge wahrnehmbaren Farbigkeit bei gewöhnlicher Temperatur.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2J$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	43,79	43,28	43,82	— %
H	3,67	3,61	3,86	— „
N	4,26	—	—	4,31 „.

Die Verbindung ist leicht in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem mit hellgelber Farbe löslich. Sie löst sich nicht in Benzol und Äther. In Chloroform und Essigsäure ist sie in der Wärme ziemlich, in der Kälte wenig, in beiden mit der schönen roten Farbe, die dem festen Salz vom Schmelzpunkt 178° zukommt, löslich.

Sehr gut eignet sich dieser schöne, unter Umständen in großen roten Nadeln kristallisierende Körper das in der Einleitung besprochene Phänomen zu zeigen. Einige Centigramme verleihen 100 ccm Chloroform eine intensive Rotfärbung; setzt man zur Lösung etwa 5 ccm Wasser und schüttelt tüchtig durch, so verschwindet die Farbe bis auf ein kaum merkliches Gelb, und die ganze Substanz befindet sich im Wasser gelöst. Setzt man nun reichlich festes Jodkalium in Pulverform zu und schüttelt wieder, so färbt sich das Chloroform wiederum unter Aufnahme der Substanz rot.[1])

Das entsprechende Bichromat fällt aus essigsaurer Lösung in Form eines bald kristallisierenden Öles aus. Nach vorsichtigem Umlösen aus Wasser stellt es hellgelbe Nädelchen, die recht lichtempfindlich sind, vor.

0,2437 g Substanz gaben 0,4133 g CO_2 und 0,0884 g H_2O.
0,2403 g Substanz gaben 10,1 ccm N bei 17,5° und 736 mm.
0,2218 g Substanz gaben 0,0549 g Cr_2O_3.

	Berechnet für $C_{24}H_{24}N_2O_{11}Cr_2$:	Gefunden:
C	46,43	46,36 %
H	3,9	4,0 „
N	4,5	4,6 „
Cr	16,8	16,9 „.

Pikrat des N-Methyl-cinchoninsäure-methylesters.

Aus alkoholischen Lösungen der Salze kann ein Pikrat gefällt werden, das nach Umlösen aus Alkohol schöne gelbe Nadeln vom Schmelzp. 146° bildet.

[1]) Der Versuch ist auf der Meraner Naturforscherversammlung gezeigt worden.

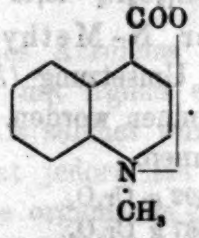
0,1766 g Substanz gaben 0,3262 g CO_2 und 0,0519 g H_2O.
0,1546 g Substanz gaben 18 ccm N bei 20,8° und 722 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}NO_5$:	Gefunden:
C	50,22	50,30 %
H	3,27	3,28 „
N	13,05	13,28 „ .

Die Verseifung der Estergruppe gelingt auch bei diesen Salzen mit außerordentlicher Leichtigkeit. Es genügt, die Lösung des Jodmethylats mit schwachem Ammoniak oder mit Natronlauge oder mit Säure einige Zeit lang auf dem Wasserbade zu erwärmen, um nach dem Ansäuern durch Jodkalium das Cinchoninsäurejodmethylat vom Schmelzp. 224° zu erhalten. Es ist dieser Weg sogar der beste, um von der Cinchoninsäure zu diesem Körper zu gelangen; aus 5 g der Säure erhalten wir 4 g desselben.

Das Pikrat der N-Methylcinchoninsäure wird aus den alkoholischen Lösungen des Jodids gefällt als hübsche gelbe Kristalle und besitzt nach Umlösen aus Alkohol den Schmelzp. 226°.

Das Betain der N-Methylcinchoninsäure,



Diese Verbindung ist bereits von Claus beschrieben worden.[1]) Doch haben wir bei unserem reinen Präparate stets den Schmelzp. 218° statt 235°, wie Claus angibt, gefunden. Das Jodmethylat der Cinchoninsäure wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd in konz. wäßriger Lösung geschüttelt. Die in Wasser sehr leicht lösliche Verbindung wird zur Trockne gebracht, mit Alkohol aufgenommen und mit Äther gefällt. Die Beschreibung von Claus können wir übrigens bestätigen, müssen aber bemerken, daß beim Erwärmen die Verbindung sich folgendermaßen verhält: bei 120° Sinterung mit teilweisem Weichwerden unter Entwickelung von Wasserdämpfen, sodann Festwerden bei 207° Braunfärbung, bei 217° Schmelzpunkt. Wenn man aus

[1]) Ann. Chem. 270, 347.

Alkohol mehrere Male umkristallisiert und bei 104° alle Kristallflüssigkeit austreibt, findet man den Schmelzp. ebenfalls bei 217°.

1,2882 g der kristallwasserhaltigen lufttrocknen Substanz gaben, auf 104° bis zum konst. Gewicht getrocknet und unter durch die starke Hygroskopizität des Betains gebotenen Vorsichtsmaßregeln gewogen. 0,1728 g H_2O, entspr. 13,4 %, während die Formel $C_{11}H_9O_2N + 1\frac{1}{2}H_2O$ 12,6 % verlangt.

0,1863 g Substanz, bei 104° getrocknet, gaben 0,4787 g CO_2 und 0,0753 g H_2O.

0,3501 g Substanz gaben 24,2 ccm N bei 19° und 715 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_9O_2N$:	Gefunden:
C	70,56	70,09 %
H	4,84	4,52 „
N	7,5	7,6 „.

Das aus dem Betain gewonnene Jodid war mit dem auf anderem Wege erhaltenen oben erwähnten Jodmethylat der Cinchoninsäure identisch. Es schmilzt bei 224°.

0,2934 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 16° und 724 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2NJ$:	Gefunden:
N	4,45	4,28 %.

Ebenso erwies sich das Pikrat vom Schmelzp. 226° mit dem oben erwähnten identisch. Die Stickstoffbestimmung gab 13,21 % N, während die Formel $C_{17}H_{12}O_9N_4$ 13,48 % verlangt.

Das Chromat der N-Methyl-cinchoninsäure ist sowohl durch doppelte Umsetzung (Analyse I) als auch aus Betain (Analyse II) gewonnen worden. Es bildet gelbe Nadeln, die sich am Lichte bräunen.

I. 0,1940 g gaben 0,0492 g Cr_2O_3.
II. 0,1831 g gaben 0,0467 g Cr_2O_3.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_{11}N_2Cr_2$:	Gefunden: I.	II.
Cr	17,55	17,55	17,48 %.

Einwirkung von Ammoniak auf das Jodmethylat des Cinchoninsäureesters.

Während verdünntes Ammoniak auf die Salze des N-Methyl-cinchoninsäureesters wie Alkalien verseifend einwirkt, tritt bei Zusatz von konz. Ammoniak und Erwärmen keine Entfärbung ein, und, wenn man nach Ansäuern mit Jodkalium die noch warme Lösung fällt, entsteht eine voluminöse gelbe Fällung, die in Alkohol aufgenommen hübsche kleine Nadeln vom Schmelzp. 238° gibt. Die Analysen der Verbindungen weisen nach, daß hier das Jodid des N-Methyl-cinchoninsäureamids vorliegt.

0,2495 g Substanz gaben 0,3753 g CO_2 und 0,0775 g H_2O.
0,1858 g Substanz gaben 15 ccm N bei 17° und 726 mm.
0,1751 g Substanz gaben 14 ccm N bei 18,5° und 725 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}ON_2$:		Gefunden:	
C	40,89	40,99	— %
H	3,51	3,89	— „
N	8,94	9,04	8,86 „.

Das Pikrat des N-Methyl-cinchoninsäureamids wird aus der alkoholischen Lösung des Amids durch alkoholische Pikrinsäure als gelber Niederschlag gefällt; nach Umlösen aus Alkohol schmilzt es bei 198°.

0,1938 g Substanz gaben 29 ccm N bei 16,5° und 725 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}N_5O_8$:		Gefunden:
N	16,65	16,61 „.

Über die Darstellung des Acroleins;

von

Gustaf Fr. Bergh.

Zur Darstellung des Acroleins geht man, wie bekannt, vom Glyzerin aus, das mit irgend einem wasserentziehenden Mittel erhitzt wird. Als solches wurde zuerst Kaliumbisulfat angewendet. Dieses hat jedoch als Entwässerungsmittel den Nachteil, daß es auf die organische Substanz auch oxydierend wirkt, was zur Folge hat, daß sich große Mengen von Schwefeldioxyd entwickeln und ins Destillat übergehen, wodurch die Reindarstellung des Acroleins erschwert wird. Das Schwefeldioxyd entfernt man durch Zusatz von Bleioxyd, welches jedoch die Polymerisierung des Acroleins begünstigt und die Ausbeute an reinem Acrolein verringert.

Um diese Übelstände zu vermeiden, haben Wohl und Neuberg[1]) ein anderes Darstellungsverfahren ausgearbeitet, das ursprünglich auch als ergiebiger angegeben wurde.[2]) Die

[1]) Ber. 1899, S. 1352.

[2]) Die Angabe, daß dieses Verfahren bessere Ausbeute als die Kaliumbisulfatmethode gibt, ist später von Wohl als irrtümlich berichtigt. (Ber. 1907, S. 4685).

genannten Autoren wandten als wasserentziehendes Mittel Borsäure anstatt Kaliumbisulfat an. Es zeigte sich indessen bald, daß man durch Erhitzen von Glyzerin mit Borsäure niemals reines, konstant siedendes Acrolein erhält. Das Destillat enthält immer eine ganze Reihe Nebenprodukte, von denen das wichtigste, wie Nef[1]) und besonders Lockemann und Liesche[2]) bewiesen haben, Acetaldehyd ist. Der Aldehyd kommt in einem nach dem Borsäureverfahren dargestellten Acrolein bis zu 10% vor und kann durch einfache fraktionierte Destillation nicht entfernt werden. Man ist deshalb gezwungen worden — wenn man ein reines Acrolein gewinnen will — an die ursprüngliche, ältere, schon im Jahre 1843 von Redtenbacher[3]) angegebene, aber im Laufe der Zeit von anderen Chemikern modifizierte Kaliumbisulfatmethode zurückzukehren.

Dieses Verfahren, wie es E. Fischer in seiner bekannten „Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, Aufl. VII", angibt, ist in der Kürze folgendes. 200 g Glyzerin, das zur Entfernung des Wassers in einer offenen Schale erwärmt worden ist, bis ein hineingesenktes Thermometer 170° zeigte, mischt man mit 400 g Kaliumbisulfat, welches zu linsengroßen Stücken zerkleinert ist, in einer Metallretorte von mindestens 4 Liter Inhalt und läßt die Mischung in dem verschlossenen Destillationsgefäß stehen, am besten mehrere Tage lang. Die Retorte wird darauf mit einem Kühler verbunden und dieser luftdicht mit einem Fraktionierkolben, worauf der Inhalt mit Hilfe eines Gasofens langsam erhitzt wird. Die Destillation dauert mehrere Stunden und wird erst unterbrochen, wenn keine erhebliche Menge Flüssigkeit mehr übergeht. Zur Entfernung des Schwefeldioxyds fügt man zum Destillat gepulverte Bleiglätte so lange hinzu, bis sich diese bei kräftigem Umschütteln nicht mehr in weißes Bleisulfit verwandelt. Dann wird die Mischung der Destillation auf dem Wasserbade unterworfen. Das so erzielte Präparat wird mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals aus dem Wasserbade destilliert. Ausbeute ca. 35 g.

Von den vorher erwähnten Übelständen abgesehen, kann man gegen diese Methode mit gutem Recht behaupten, daß

[1]) Ann. Chem. 335, 221. [2]) Dies. Journ. [2] 71, 474.
[3]) Ann. Chem. 47, 113.

die Acroleinquantität, welche man mit Anwendung gewöhnlicher, in einem kleinen Laboratorium vorkommenden Destillationsapparate auf diese Weise gewinnt, verhältnismäßig gering ist, besonders wenn man die Zeit in Anbetracht nimmt, welche für die Darstellung erforderlich ist. Um Uberschäumen zu vermeiden, muß man nämlich ein im Verhältnis zur Glyzerinmenge ungewöhnlich geräumiges Destillationsgefäß anwenden, nach der vorerwähnten Vorschrift eins von mindestens 4 Liter Inhalt zu einer Mischung von 200 g Glyzerin und 400 g Kaliumbisulfat. Von dieser Glyzerinquantität erhält man nur etwa 35 g Acrolein, d. h. 28,7% der theoretisch berechneten Menge, und ich habe bemerkt, daß die Ausbeute stets noch geringer wird, wenn wesentlich größere Mengen Rohmaterial in Arbeit genommen werden, ein Verhältnis, das durch die Ausbeuten bestätigt wird, welche andere Chemiker bei Destillation größerer Glyzerinquantitäten erhalten haben. So erhielt Wöhlk[1]) von 600 g Glyzerin 22,6–25,1% und die Fabrik vorm. Meister, Lucius und Brüning[2]) von 12,5 kg nur 22,3% der theoretisch berechneten Ausbeute. Wenn man ferner bedenkt, daß das Glyzerin, welches angewendet werden soll, vorher von Wasser befreit worden sein muß, daß die Mischung von Glyzerin und Kaliumbisulfat erst, falls man eine gute Ausbeute zu erhalten wünscht, mehrere Tage lang im wohlverschlossenen Destillationsgefäße stehen muß und schließlich, daß die Destillation unter langsamer Erhitzung vorgenommen werden muß (Wöhlk ließ die Mischung 5—6 Tage lang stehen und setzte die Destillation während $3^1/_2$ Stunden fort), so kann man leicht einsehen, daß das Verfahren sich nicht für ein mit begrenzten Mitteln ausgerüstetes Laboratorium eignet, wenn größere Acroleinquantitäten erforderlich sind. Eine Methode, nach welcher man auf eine bequeme und billige Weise etwas größere Mengen Acrolein herstellen könnte, wäre also wünschenswert. Ich habe mich daher bemüht, eine solche aufzufinden und will hier jetzt über das Resultat meiner Versuche Bericht erstatten.

Derjenige Stoff, welcher nach verschiedentlichem Experimentieren meiner Meinung nach das geeignetste Substitut für

[1]) Dies. Journ. [2] 61, 200.

[2]) E. Fischer u. Tafel, Ber. 1887, S. 3388.

Kaliumbisulfat ausmacht, ist konzentrierte Phosphorsäure[1]), welche beim Erhitzen mit Glyzerin die Entwickelung so erheblicher Mengen Acrolein verursacht, daß man hierauf eine Methode zur Herstellung desselben gründen kann. Die Ausbeute wird freilich nicht größer als nach dem Redtenbacherschen Verfahren, aber die Methode besitzt die vorerwähnten Vorteile. Versuche, angestellt, um die geeignetsten Proportionen zwischen Glyzerin und Phosphorsäure zu ergründen, ergaben, daß je mehr Säure man anwendet, bei desto niedrigerer Temperatur die Acroleinbildung eintritt; aber um so mehr schäumt die Mischung. Bei der Anwendung gleicher Gewichtsteile Glyzerin und Phosphorsäure fing Acrolein sich zu entwickeln an, schon als die Mischung auf 180°—190° erhitzt wurde, aber hierbei konnte man nicht verhindern, daß sie unaufhörlich überschäumte. Ein mit 20, bzw. 10, 5 und 2% Phosphorsäure gemischtes Glyzerin gab Acrolein bei Erhitzung auf ungefähr 215°, bzw. 225°, 235° und 250°.

Bei den Versuchen, welche in einem geräumigen Glaskolben ausgeführt wurden, der mit einem fast bis an den Boden reichenden Thermometer versehen war, wurde Glyzerin angewendet, welches auf vorher erwähnte Weise von Wasser befreit worden, sowie wasserfreie Phosphorsäure. Diese erhielt ich auf die Weise, daß ich in einer offenen Porzellanschale die im Handel vorkommende konzentrierte Säure erhitzte, solange Wasser verdampfte. (Ließ man die so entwässerte Säure an einer kalten Stelle stehen, so erstarrte sie vollkommen zu einem Kristallkuchen, der bei gelinder Erwärmung wieder fließend wurde).

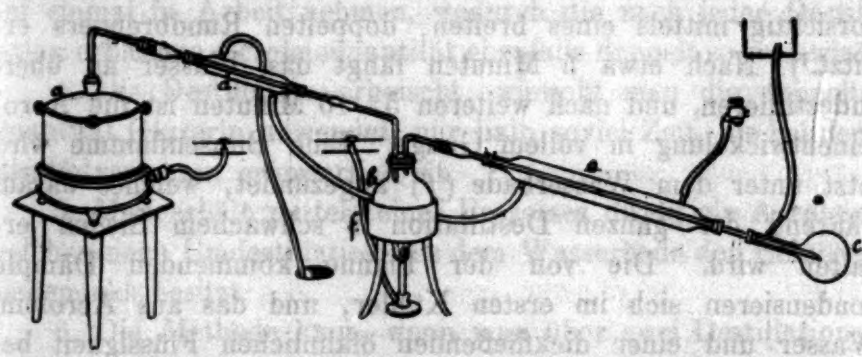
Es erwies sich auch, daß die Acroleinausbeute in einer bestimmten Relation zu der angewendeten Menge von Phosphorsäure stehe, indem dieselbe, wie aus den weiter unten erwähnten Resultaten hervorgeht, immer kleiner wurde, je mehr Säure man in das Glyzerin mischte. Die Ausbeute ist in Prozenten der theoretisch berechneten angegeben.

Phosphorsäure	Acroleinausbeute
20 %	18 %
10 „	23 „
5 „	28 „
2 „	29 „

[1]) In einer Fußnote erwähnt Nef, Ann. Chem. 335, 221, daß auch er einige Versuche mit Phosphorsäure angestellt hat.

Die angeführten Zahlen, welche Mittelwerte mehrerer Destillationen ausmachen, gelten indessen nur, wenn höchstens 400—500 g Glyzerin in Arbeit genommen werden. Destilliert man größere Quantitäten, so erhält man stets geringere Werte.

Auch bei diesen Versuchen, welche mit Anwendung eines Apparats ausgeführt wurden, dessen Konstruktion nebenstehende Figur darlegt, benutzte ich wasserfreies Glyzerin und wasserfreie Phosphorsäure. Fernere Versuche ergaben indessen, daß es keineswegs notwendig ist, wasserfreies Rohmaterial anzuwenden. Die Acroleinausbeute erwies sich nicht geringer bei Anwendung des im Handel gewöhnlichen Glyzerins, welches ca. 14% Wasser enthält, und konzentrierte Phosphorsäure vom spez. Gewicht 1,7 (84% Säure). Beim Destillieren einer Mischung von 466 g Glyzerin, spez. Gewicht 1,23 (= 400 g wasserfreien) und 24 g Phosphorsäure, spez. Gewicht 1,7, (= 20 g wasserfreier) erhielt ich also 67, bzw. 69 g Acrolein an Ausbeute, d. h. 28% der theoretisch berechneten, oder das gleiche Resultat wie bei Anwendung entsprechender Quantitäten wasserfreier Ingredienzien.



Das Verfahren, welches ich auf Grund der angeführten Versuche daher zur Darstellung von Acrolein empfehlen will, ist folgendes:

500 g Glyzerin-Phosphorsäuremischung (aus 19 Teilen Glyzerin, spez. Gewicht 1,23 + 1 Teil Phosphorsäure, spez. Gewicht 1,7, hergestellt)[1]), bringt man in das etwa vier Liter fassende Destillationsgefäß aus Metall (*a*), dessen Deckel vermittels Klemmschrauben unter Anwendung einer Asbestlage

[1]) Entspricht 20 Teilen wasserfreien Glycerins und 1 Teil wasserfreier Phosphorsäure.

luftdicht aufgesetzt werden kann. Das Gefäß wird mit einem groben Ableitungsrohr aus Glas versehen, welches mittels eines kurzen Liebigschen Kühlers (*d*), an dessen unterem Ende man ein knieförmiges Glasrohr befestigt hat, mit einem kurzhalsigen Rundkolben von ca. $^3/_4$ Liter Inhalt (*b*) vereinigt wird. Der Kolben, welcher mit etwa 100 g Kochsalz beschickt worden ist, wird in ein Wasserbad (*f*) hinabgesenkt und mit einem zweiten langen Liebigschen Kühler (*e*) verbunden, wie die Figur es darlegt.

Als Vorlage benutzt man einen Fraktionierkolben (*c*), ungefähr 300 ccm fassend und 15—20 g gekörntes Calciumchlorid enthaltend, welches vorher mit Kohlendioxyd behandelt worden ist (ein basisches Chlorid befördert die Polymerisation des Acroleins). Der Fraktionierkolben wird mittels eines Korkpfropfens luftdicht mit dem Kühler verbunden, und das Kondensationsrohr versieht man mit einem Gummischlauch, der in den Abzug mündet. Die beiden Kühler werden miteinander so verbunden, daß das Kühlwasser in den langen Kühler eintritt und aus dem kürzeren abfließt. Die Destillationspfanne wird vorsichtig mittels eines breiten, doppelten Rundbrenners erhitzt.[1]) Nach etwa 5 Minuten fängt das Wasser an überzudestillieren, und nach weiteren 5—10 Minuten ist die Acroleinentwickelung in vollem Gange. Eine Bunsenflamme wird jetzt unter dem Wasserbade (*f*) angezündet, welches darauf während der ganzen Destillation in schwachem Sieden erhalten wird. Die von der Pfanne kommenden Dämpfe kondensieren sich im ersten Kühler, und das aus Acrolein, Wasser und einer dickfließenden ölähnlichen Flüssigkeit bestehende Destillat sammelt sich im Rundkolben an. Das Acrolein verdunstet indessen unmittelbar wieder und destilliert in den Fraktionierkolben über. Die Destillation wird fortgesetzt, solange man Flüssigkeit übergehen sieht; beim Schluß tritt hierbei immer ein weißer Rauch in den Kühlern auf. Hat man hinreichend lange destilliert, so besteht der Pfannenrückstand aus einer trockenen, kohligen Masse. Das über Chlorcalcium getrocknete Acrolein wird aus dem Wasserbade um-

[1]) Die Beschaffenheit des Brenners ist keineswegs ohne Einfluß auf das Ergebnis der Ausbeute.

destilliert, wobei man ein Präparat vom Siedep. 52°—52,5° erhält.

Der kürzere Kühler kann nicht weggelassen werden; unterläßt man nämlich die von der Destillationspfanne kommenden Dämpfe abzukühlen, so geht ein großer Teil des Wassers durch den Rundkolben unverdichtet und kondensiert sich erst in dem längeren Kühler. Das Destillat besteht in diesem Falle aus zwei Schichten, einer aus Acrolein und einer aus Wasser.

Die Vorteile, welche obiges Verfahren darbietet im Vergleich mit dem Redtenbacherschen, können so zusammengefaßt werden:

1. Das Glyzerin braucht nicht im Voraus von Wasser befreit zu werden.

2. Die Glyzerin-Phosphorsäuremischung kann unmittelbar der Destillation unterworfen werden, ohne, gleich wie die Glyzerin-Kaliumbisulfatmischung, erst einige Tage lang stehen zu müssen.

3. Wegen der Abwesenheit des viel Raum erfordernden Bisulfats kann man eine doppelt so große Menge Glyzerin auf einmal in Arbeit nehmen, wodurch die nach jeder Destillation erhaltene Acroleinquantität ebenfalls doppelt so groß wird.

4. Die Destillation erheischt, wiewohl man die doppelte Quantität Glyzerin anwendet, nur halb soviel Zeit, als bei dem Bisulfatverfahren erforderlich ist.

5. Man erhält mittels eines Prozesses direkt ein Acrolein, welches nach Umdestillation aus dem Wasserbade den richtigen Siedepunkt besitzt.

6. Die Methode kann, wenn man über zwei Destillationsgefäße verfügt, auch für kontinuierliche Destillation angeordnet werden. Sobald der Inhalt in dem einen verbraucht ist, wird dieses gegen das andere ausgetauscht, worauf die Destillation fortgesetzt wird. Sowohl Rundkolben als Vorlage müssen in diesem Falle einen größeren Inhalt fassen. Bei Anwendung oben erwähnter Glyzerinquantität für jede Destillation kann man auf diese Weise ohne Schwierigkeit täglich 500 g reines Acrolein gewinnen.

Stockholm, Pharmaceutisches Institut, 1909.

Löslichkeitsstudien an den Oxalaten der seltenen Erden und der diesen analytisch nahestehenden Elemente;[1])

von

Otto Hauser und F. Wirth.

II. Reihe: Über die Löslichkeit des Manganoxalates in Wasser, in Ammonoxalatlösungen, in Schwefelsäure und Oxalsäure variabler Konzentration, sowie in Gemischen dieser beiden.

Nach dem heutigen Stande der Wissenschaft nehmen einige Manganverbindungen unter den Trennungsreagentien innerhalb der Erden der Ceritgruppe das wissenschaftliche Interesse ganz besonders in Anspruch. Die bequemste der roheren Cerabtrennungen[2]) wird mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Alkali bewirkt. Die Verwendung der Mangandoppelnitrate zur fraktionierten Kristallisation anstelle der Ammondoppelnitrate oder der entsprechenden Magnesiumsalze hat zu bisher ungeahnten Vereinfachungen in der Darstellung des Samariums, des Neodyms und des Praseodyms geführt. Statt der unzähligen Kristallisationsreihen, die man bei Anwendung der Magnesium- oder gar der Ammondoppelnitrate zu einer — immer noch sehr unvollkommen — Reindarstellung dieser Elemente benötigt, führt eine nur 20—25 mal wiederholte Fraktionierung der Mangandoppelnitrate zu einer glatten Scheidung des Neodyms und des Samariums, während die Trennung der beiden Didymerden voneinander mit 250 bis 300 Kristallisationen ausgeführt werden kann. Es mag hier erwähnt werden, daß der früher aussichtslose Versuch, die Didymkomponenten mit kleineren Mengen Ausgangsmaterial herzustellen, hierdurch zu einer ziemlich einfachen Sache ge-

[1]) Vgl. Ztschr. f. analyt. Chem. 1908, S. 389.

[2]) Vgl. Meyer und Schweitzer, Ztschr. anorg. Chem. 54, 104; Hauser u. Wirth, siehe auch Böhm, seltene Erden, Bd. 1, S. 394.

worden ist. Unter Anwendung von 250—500 g Rohoxyden kann man mittels der Mangandoppelnitrate ohne besondere Erfahrung auf diesem Gebiete leicht annähernd reines Praseodym bzw. Neodym herstellen.

In allen diesen angeführten Fällen muß sowohl der Bodenkörper wie das Filtrat von überschüssigem Mangansalz getrennt werden. Hierdurch gewinnen die Trennungsmethoden des Mangans von den seltenen Erden spezielles analytisches und präparatives Interesse. In erster Linie kommt hierbei in Betracht die Gruppentrennungsreaktion der seltenen Erden: die Fällbarkeit der Oxalate aus saurer Lösung.[1])

Die Löslichkeitsverhältnisse des Lanthan-, des Cer- und des Samariumoxalates als der typischen Vertreter der Ceritgruppe haben wir in unserer ersten Abhandlung auseinandergesetzt. Das Manganoxalat ist bisher in den Handbüchern der analytischen Chemie kaum erwähnt, und wo es in einschlägigen Abhandlungen herangezogen wird, ist stillschweigend die Voraussetzung gemacht, es sei in verdünnten Säuren leicht löslich. Dem widersprechen die Erfahrungen vollkommen. Es ist als erwiesen anzusehen, daß sich Mangan mittels der Oxalatmethode in verdünnter saurer Lösung nicht ohne weiteres mit Oxalsäure von den seltenen Erden trennen läßt. Die Oxalatniederschläge sind stets mit großen Mengen Mangan verunreinigt. Um den Ursachen dieser höchst lästigen Erscheinung nachzugehen, haben wir die Löslichkeitsverhältnisse des Manganoxalats in verdünnter Mineralsäure, in Oxalsäurelösung, in Gemischen dieser beiden, in Ammonoxalat und endlich in reinem Wasser bei 25° eingehend untersucht.

Manganoxalat fällt aus den Lösungen konzentrierter oder mäßig verdünnter Manganosalze auf Zusatz von Oxalsäure. Die Angaben über die Zusammensetzung des Niederschlags sind nicht übereinstimmend. Nach Graham[2]), Souchay[3]) u. Lenssen und Liebig[4]) soll es $2^1/_2$ Moleküle Wasser enthalten, nach den Angaben von Rüst[5]) besitzt es die Formel $MnC_2O_4 2H_2O$. Nach Gorgeu[6]) soll in der Kälte ein Tri-

[1]) J. B. Meyer u. Schweitzer, Z. anorg. Chem. 54, 119.
[2]) Ann. Chem. 29, 2. [3]) Das. 102, 47. [4]) Das. 95, 111.
[5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 41, 606.
[6]) Compt. rend. 47, 929.

hydrat $Mn(C_2O_4)3H_2O$ fallen, in der Wärme dagegen das Dihydrat, während nach den Angaben der übrigen Autoren dem in der Hitze gefällten Produkt dieselbe Formel zukommt, wie dem in der Kälte dargestellten. Nach Gorgeu soll das Dihydrat oktaedrisch kristallisieren, das Trihydrat prismatisch. Auch die Farbe wird verschieden angegeben, rosa oder weiß. Nach unseren Erfahrungen gibt es in der Tat zwei Hydrate, ein schön rosa gefärbtes Trihydrat, das in gut ausgebildeten Prismen mit gerader Auslöschung zur Prismenkante kristallisiert. Dieses Salz geht, auch bei gewöhnlicher Temperatur und in trockenem Zustand, sehr leicht spontan in das rein weißgefärbte Dihydrat über, welches seinerseits das einzige in Wirklichkeit stabile Hydrat des Manganooxalates zu sein scheint. In Übereinstimmung mit Rüst und anderen Autoren haben wir gefunden, daß das Hydratwasser dieses Salzes durch einen sehr niedrigen Wasserdampfdruck ausgezeichnet ist, so daß es sich mit Leichtigkeit in vollkommen reinem und trockenem Zustand herstellen läßt. Die Analyse roter und weißer Präparate ergab folgende Zahlen:

I. Weißes Präparat $Mn(COO)_2.2H_2O = 179$			II. Rotes Präparat $Mn(COO)_2.3H_2O = 197$		
Wasser:	Berechnet:	Gefunden:	Wasser:	Berechnet:	Gefunden:
	20,10	19,96 %		27,41	26,93 %
		19,89 „			25,86 „
		20,19 „			
		20,26 „			
MnO	39,66	39,56 „	MnO	36,04	36,03 „
		39,59 „			36,07 „.

Die beiden Hydrate stehen zueinander offenbar in dem Verhältnis der Monotropie. Das rote Trihydrat besitzt nach unseren Versuchen kein durch einen scharfen Umwandlungspunkt gegen das Dihydrat abgegrenztes Existenzintervall. Vielmehr scheint es sich — nach dem Gesetz der Stabilitätsstufen[1]) — als die weniger stabile Form beim Ausfällen des Manganooxalates aus wäßriger Lösung stets zuerst zu bilden, um sich dann in Berührung mit Wasser rasch, langsamer in trockenem Zustand in das weiße Salz umzuwandeln. Bekanntlich erhält man ja auch z. B. bei Thor- und Cersulfat durch bisher

[1]) Ostwald, Grundlinien, S. 215.

nur wenig beherrschbare Einflüsse gelegentlich in Wirklichkeit instabile Hydrate.[1]) Diejenigen Autoren, die einen Wassergehalt von $2^1/_2$ Mol. fanden, haben offenbar ein nur teilweise umgewandeltes Trihydrat analysiert.[2]) Im wasserfreien Zustand sind beide Salze schwach rosa gefärbt.

Für die Löslichkeit kommt nach obigem nur das Dihydrat in Betracht. Über seine Löslichkeitsverhältnisse sind bisher nur sehr ungenaue Angaben gemacht worden. Nach Buchholz soll es sich in 900, nach Souchay und Lenssen in 2400 Teilen „kalten" Wassers lösen, in Oxalsäure soll es nicht leichter löslich sein als in Wasser, über den Grad seiner Löslichkeit in Säuren werden überhaupt keine näheren Angaben gemacht.

Die Versuchsanordnung bei dieser Reihe unserer Löslichkeitsbestimmungen war im wesentlichen dieselbe wie früher.[3]) Als Versuchstemperatur wurden wieder 25° gewählt, die in einem Thermostaten auf 0,1° konstant erhalten werden konnten. Die Versuchsdauer wurde, um sicher Störungen durch eventuelle Anwesenheit von Trihydrat im Bodenkörper auszuschließen, in keinem Falle unter 24 Stunden bemessen.

In Tabelle I führen wir zunächst unsere Bestimmungen der Löslichkeit des Manganoxalats in reinem Wasser an. In einem großen $^1/_2$ cbm fassenden Thermostaten wurden je 500 ccm Wasser in vier $^1/_2$ Literflaschen mit Manganoxalat längere Zeit gut durchgeschüttelt. Vor der Probeentnahme ließ man erst mehrere Stunden lang vollkommen klar absitzen und führte dieselbe dann in der früher geschilderten Weise durch. Zur Messung der entnommenen Menge diente die nebenstehend abgebildete Pipette, die für 400 ccm bei 25° genau geeicht war.

[1]) Bakhuis Roozebom, Z. f. phys. Chem. 5, 198; Koppel, Z. f. anorg. Chem. 41, 377.

[2]) Bemerkenswert ist, daß das weiße Salz in nassem Zustande ziemlich starke grüne Fluoreszenz aufweist.

[3]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1908, S. 389.

Tabelle I.

Löslichkeit von Manganoxalatdihydrat in reinem Wasser bei 25°.

Nr. des Versuchs	In 400 ccm gefundene Menge Manganoxalatanhydrid	1000 ccm Lösung enthalten g $Mn(COO)_2$	1000 ccm Lösung enthalten g mol MnC_2O_4	Versuchsdauer
1	0,1248 g	0,3120 g	0,00219	5 Tage
2	0,1255 g	0,3140 g	0,002195	5 „
3	0,1248 g	0,3120 g	0,002182	9 „
4	0,1240 g	0,3100 g	0,002105	9 „

Die Ermittelung der gelösten Menge geschah durch Titration der Oxalsäure mit Permanganat in der üblichen Weise, nachdem die Lösung hinreichend konzentriert war. Durch die Anwendung dieser Analysenmethode erzielt man für die Löslichkeitsbestimmung schwer löslicher Oxalate einen sehr hohen Grad von Sicherheit, da die gewöhnlichen Fehler, wie Aufnahme von Bestandteilen des Glases usw. unwirksam gemacht werden. Nötig ist nur die Anwendung ziemlich großer Flüssigkeitsmengen sowie sehr reinen Wassers.

Aus den obigen vier gut übereinstimmenden Versuchen ergibt sich die Löslichkeit des Manganoxalates in reinem Wasser als im Mittel zu

0,3120 g gleich 0,00218 g Mol im Liter bei 25°.

Mit dieser Zahl stimmt die ohne spezielle Temperaturberücksichtigung, lediglich „in der Kälte" ausgeführte Bestimmung von Souchay und Lenssen wenigstens der Größenordnung nach gut überein (0,407 statt 0,312). Ganz falsch ist dagegen die Angabe von Buchholz.

Wie man sieht, ist die Löslichkeit des Manganoxalats in reinem Wasser ziemlich groß. Als Vergleichsmaterial mögen nachfolgende Zahlen dienen:[1])

In 1 l gesättigter wäßriger Lösung sind enthalten bei 18°:

0,0058 g Calciumoxalat = $0{,}45.10^{-4}$ g Mol/L
0,046 g Strontiumoxalat = $0{,}27.10^{-3}$ g „
0,074 g Baryumoxalat = $0{,}33.10^{-3}$ g „
0,14 g Magnesiumoxalat = $0{,}12.10^{-2}$ g „

Eine zweite Versuchsreihe betraf die Löslichkeit des Manganoxalats in wäßrigen Oxalsäuren variabler Konzentration. Die Resultate sind in Tabelle II enthalten und werden durch Diagramm I veranschaulicht.

[1]) Kohlrausch-Holborn, Leitfähigkeit der Elektrolyte, S. 202.

Diagramm I zu Tabellen II und III.

Kurve I 1 Teilstrich der Abszisse = 0,1 g-Mol/Lit. $C_2O_4H_2$
1 Teilstrich der Ordinate = 0,01 „ MnC_2O_4

Kurve II 1 Teilstrich der Abszisse = 0,1 „ $(NH_4)_2C_2O_4$
1 Teilstrich der Ordinate = 0,01 „ MnC_2O_4

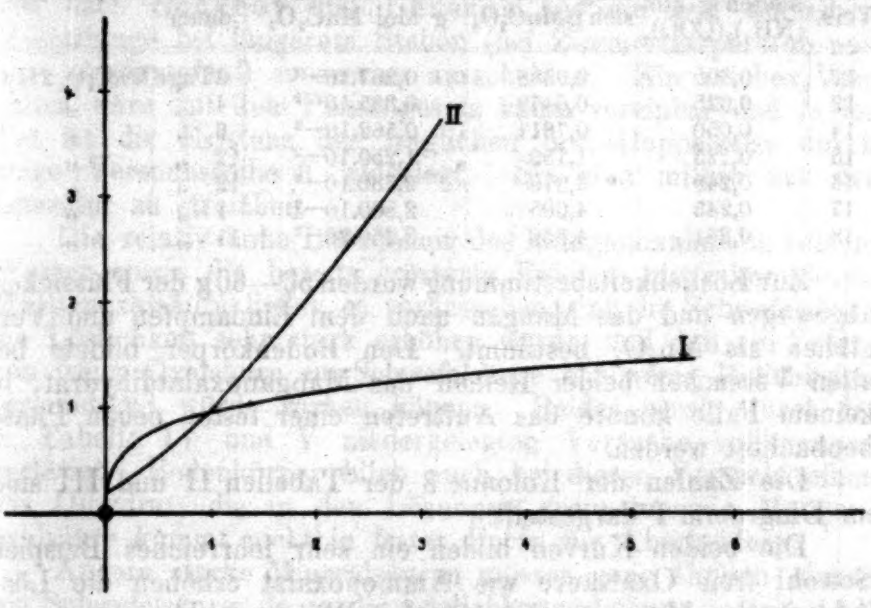


Tabelle II.

Löslichkeit des Manganoxalatdihydrats in wäßrigen Oxalsäurelösungen bei 25°.

Nr. des Versuchs	1000 g Lösung enthalten g Mol $C_2O_4H_2$	1000 g Lösung enthalten g MnC_2O_4	in 1000 g Lösung sind enthalten g Mol. MnC_2O_4	Bodenkörper
6	0,0125	0,759	$0{,}530.10^{-2}$	$MnC_2O_4 2H_2O$
7	0,025	0,930	$0{,}650.10^{-2}$	„
8	0,05	1,080	$0{,}755.10^{-2}$	„
9	0,125	1,396	$0{,}976.10^{-2}$	„
10	0,25	1,708	$1{,}190.10^{-2}$	„
11	0,49	2,081	$1{,}450.10^{-2}$	„

Überschüssige Oxalsäure erhöht also die Löslichkeit von Manganoxalat nicht unerheblich, anstatt sie, wie zunächst zu erwarten wäre, zu erniedrigen. Diese Erscheinung läßt sich nur durch die Annahme komplexer Manganoxalationen in solchen Lösungen erklären. Dann mußten Ammonoxalatlösungen in gleicher Weise auf die Löslichkeit erhöhend einwirken. Durch die in Tabelle III zusammengestellten Versuche wird das durchaus bestätigt.

Tabelle III.

Löslichkeit von Manganoxalatdihydrat in wäßrigen Ammonoxalatlösungen bei 25°.

Nr. des Vers.	1000 g Lösung enthielten g Mol $(NH_4)_2(COO)_2$	in 1000 g Lösung befinden sich g MnC_2O_4	in 1000 g Lösung befinden sich g Mol MnC_2O_4	Versuchsdauer	Bodenkörper
12	0,005	0,0338	$0{,}287.10^{-3}$	6 Tage	$MnC_2O_4 2H_2O$
13	0,025	0,0479	$0{,}385.10^{-3}$	4 „	„
14	0,050	0,7611	$0{,}562.10^{-3}$	6 „	„
15	0,125	1,789	$1{,}250.10^{-2}$	12 „	„
16	0,245	3,970	$2{,}780.10^{-2}$	12 „	„
17	0,245	4,005	$2{,}800.10^{-2}$	1 „	„
18	0,281	4,650	$3{,}250.20^{-2}$	11 „	„

Zur Löslichkeitsbestimmung wurden 50—60 g der Flüssigkeit abgewogen und das Mangan nach dem Eindampfen und Verglühen als Mn_3O_4 bestimmt. Den Bodenkörper bildete bei allen Versuchen beider Reihen das Manganoxalatdihydrat, in keinem Falle konnte das Auftreten einer festen neuen Phase beobachtet werden.

Die Zahlen der Kolonne 3 der Tabellen II und III sind im Diagramm I dargestellt.

Die beiden Kurven bilden ein sehr lehrreiches Beispiel. Sowohl freie Oxalsäure wie Ammonoxalat erhöhen die Löslichkeit des Manganoxalats stark. Während aber sonst nach allgemeiner Annahme die Löslichkeitserhöhung durch ein gleichioniges Neutralsalz größer ist als die durch die freie Säure bewirkte, ist in unserem Falle die Löslichkeit im Bereiche der ganz kleinen Konzentrationen bei Oxalsäure viel größer als für Ammonoxalat. Bei einer Konzentration von 0,095 g Mol $C_2O_4H_2$ bzw. $(NH_4)_2C_2O_4$ scheiden sich die beiden Kurven, von da an nimmt die Löslichkeit in Ammonoxalat weiterhin mit steigender Konzentration des Lösungsmittels stark zu, die in Oxalsäure nur mehr sehr langsam. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, daß das Mangan mit Oxalsäure eine auch in verdünnter wäßriger Lösung beständige und elektrolytisch nur schwach dissoziierende Manganooxalsäure $Mn(C_2O_4H)_2$ bildet, deren freies Ion $Mn(C_2O_4)_2''$ leicht in $Mn^{..}$ und $2C_2O_4''$ zerfällt, so daß es erst in starken Oxalatlösungen in höherer Konzentration vorhanden sein kann.

Wie schon bemerkt, erhielten wir bei allen obigen Versuchen als Bodenkörper Manganoxalatdihydrat. Mit diesem Befund stehen in einem gewissen Gegensatz die in der Literatur beschriebenen Doppelsalze von Ammonoxalat und Manganoxalat[1]):

[1]) Souchay u. Lenssen, Ann. Chem. 102, 50.

$(NH_4)_2(C_2O_4)_2Mn.2H_2O$; $Mn(C_2O_4)_3.(NH_4)_2.4H_2O$;
$Mn(C_2O_4)_3(NH_4)_{10}8H_2O$; $Mn(C_2O_4)_3(NH_4)_{14}8H_2O$.

Was das erste anlangt, so ist es nur bei höheren Temperaturen beständig und zerfällt mit kalter konzentrierter Ammonoxalatlösung in seine Bestandteile. Die drei anderen sollen sich nach Souchay und Lenssen aus ein und derselben Mutterlauge bei längerem Stehen (bei Zimmertemperatur und ohne Abdampfen!) successive ausscheiden. Ein solches Verhalten wäre mit dem Phasengesetz kaum vereinbar und in der Tat ist die Existenz der fraglichen drei Doppelsalze durch obige Versuchsreihe 3 widerlegt. Sie sind mithin aus der Literatur zu streichen.

Die relativ hohe Löslichkeit des Manganoxalats in reinem Wasser sowie die bereits erörterte Existenz einer komplexen Manganoxalsäure ließen es voraussehen, daß die Schwefelsäure die Löslichkeit sehr stark erhöhen würde, und daß ein Zusatz von freier Oxalsäure zur Schwefelsäure nur wenig löslichkeitsvermindernd würde wirken können. Beides wurde durch die in Tabelle IV und V niedergelegten Versuche vollkommen bestätigt. Bodenkörper blieb auch bei diesen Versuchsreihen das Dihydrat, die in den Lösungen anzunehmende Manganoxalsäure kommt nicht in fester Form zur Abscheidung.

Andere starke Mineralsäuren müssen ganz ähnlich wirken wie Schwefelsäure, da ja die Löslichkeitserhöhung lediglich auf die Wasserstoffionen zurückzuführen ist und die Anionen am Gleichgewicht gewöhnlich nur in konzentrierten Lösungen beteiligt sind. Zur Orientierung seien zwei Versuche mit Salpetersäure angeführt.

Versuch	HNO_3	0,21 normal	gelöste Menge	Oxalat	pro	1000 g	8,535
„	HNO_3	1 normal	„	„	„	„	31,704.

Man sieht, daß Salpetersäure von 1/5 Normalität sich in ihrer Wirkung von der äquivalenten Schwefelsäure kaum unterscheidet, und daß normale Salpetersäure entsprechend ihrem höheren Dissoziationsgrad um etwa 19% mehr Manganoxalat löst als Normalschwefelsäure. Aus dem Vergleich der Leitfähigkeiten wird man also immer entnehmen können, ob durch Anwendung einer anderen Säure als Lösungsmittel eine Änderung in der Größenordnung der gelösten Menge eintritt.

Die Kurven des Diagramm II zeigen nun ohne weiteres, welche Konzentrationsverhältnisse zu einer möglichst günstigen Trennung von Mangan und den Ceriterden anzuwenden sind. In unserer ersten Abhandlung hatten wir gezeigt, daß die Löslichkeit der Ceritoxalate in Säuren durch einen Zusatz von $^1/_2$ normaler Oxalsäure auf ca. $^1/_{30}$ des ursprünglichen Betrages herabgedrückt wird. Bei Manganoxalat liegt eben wegen der Bildung einer komplexen Manganoxalsäure ein ganz anderer

Tabelle IV.

Löslichkeit von Manganoxalatdihydrat in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration bei 25°.

Nr. des Vers.	Normalität der angew. Schwefelsäure	100 g der Lösung enthalten g MnC_2O_4	1000 g der Lösung enthalten SO_3	1000 g der Lösung enthalten $MnC_2O_4 . 10^{-1}$	Bodenkörper
19	0,025	0,1825	0,0125	0,128	$MnC_2O_4 . 2H_2O$
20	0,05	0,2788	0.025	0,195	
21	0,10	0,4533	0,050	0,317	
22	0,25	0,8850	0,124	0,619	
23	0,50	1,4980	0,245	1,048	
24	1,00	2,5955	0,478	1,815	
25	1,493	3,5490	0,696	2,482	
26	1,929	4,4044	0,884	3,080	
27	2,177	4,8280	0,989	3,376	
28	2,389	5,1080	1,079	3,572	
29	2,987	6,0109	1,314	4,203	$MnC_2O_4 . 2H_2O$ und $(COOH)_2$
30	3,223	6,0490	1,403	4,538	
31	3,952	7,3200	1,656	5,120	
32	4,200	7,5810	1,670	5,300	
33	4,294	7,8700	1,780	5,505	
34	4,500	8,2401	1,827	5,750	

Tabelle V.

Löslichkeit von Manganoxalatdihydrat in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration bei Gegenwart von ca. $^1/_4$ g Mol freier Oxalsäure in Liter-Lösung. Versuchstemperatur 25°.

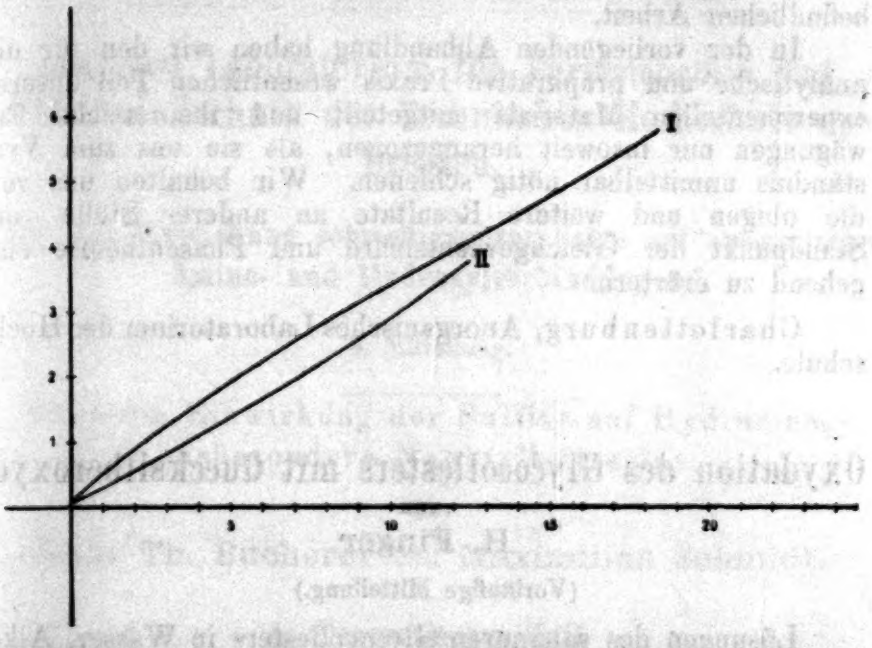
Nr. des Vers.	100 g Flüssigkeit enthalten g SO_3	100 g Flüssigkeit enthalten g MnC_2O_4	1000 g Flüssigkeit enthalten g Mol $SO_3 . 10^{-1}$	1000 g Flüssigkeit enthalten g Mol $MnC_2O_4 . 10^{-1}$	1000 g Flüssigkeit enthalten g Mol $H_2C_2O_4$ (frei) $. 10^{-1}$
35	0,100	0,2013	0,12	0,13	2,5
36	0,198	0,2344	0,25	0,16	2,5
37	0,985	0,5374	1,23	0,37	2,47
38	1,950	0,9634	2,44	0,67	2,44
39	2,884	1,9210	3,60	0,99	2,41
40	3,688	1,8360	4,60	1,28	2,39
41	4,530	2,2765	5,66	1,59	2,37
42	5,593	2,7745	6,99	1,94	2,34
43	8,000	4,1500	10,00	2,90	2,30
44	8,093	4,1450	10,10	2,89	2,29
45	9,690	5,2210	12,11	3,65	2,26

Typ einer Löslichkeitskurve vor. Hier kommt die Löslichkeitserniedrigung durch $^1/_2$ normale Oxalsäure auf nicht mehr als $^2/_3$ des ursprünglichen Wertes, und je konzentrierter man die als Lösungsmittel dienende Säure nimmt, desto kleiner wird diese Differenz. Man wird also, namentlich bei präparativen Arbeiten, die Oxalate aus einer Lösung von ca. 2,5 Säurenormalität mit einem großen Überschuß von konzentrierter

Diagramm II zu Tabellen IV und V.

1 Teilstrich der Abszisse = 1 g-Mol. 10^{-1} SO_3

1 Teilstrich der Ordinate = 1 g-Mol. 10^{-1} MnC_2O_4



Oxalsäurelösung fällen. Die dabei einzuhaltenden Gesamtkonzentrationen sind aus den Tabellen und Kurven leicht zu entnehmen.

Wir müssen an dieser Stelle hervorheben, daß unsere vorliegenden Versuche keine vollständige Klärung der fraglichen Angelegenheit erbracht haben. Nach den sehr bedeutenden Löslichkeitsdifferenzen für Manganoxalat-Erdoxalate in Säuren (Manganoxalat-Lanthanoxalat verhalten sich z. B. molekular bezeichnet wie 50:1 bei Gegenwart von $^1/_2$ g Mol Säure und $^1/_4$ g Mol Oxalsäure) müßte man erwarten, bei der angegebenen Ausführung in zwei Fällungen sicher alles Mangan entfernen zu können. Das ist im allgemeinen nicht der Fall, es muß deshalb ein Teil des Manganoxalats im Niederschlag in einer von dem Dihydrat verschiedenen Form vorliegen, wenn derselbe zusammen mit Erdoxalaten erzeugt worden ist. Hierfür kommen zwei Möglichkeiten in Betracht. Es könnte entweder ein Teil des Manganoxalats in den Erdoxalaten in fester Lösung sich befinden und so den Lösungsgleichgewichten entzogen werden, oder aber Manganoxyd und Erden sind in dem Gemisch der Oxalate in Form komplexer Verbindungen miteinander verbunden, wie das für Uranyl- und Urano-Erdoxalate schon von dem Einen von uns festgestellt ist.[1]) Die

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1908, S. 677.

erste Annahme ist sehr wenig wahrscheinlich, wenn auch keineswegs theoretisch unmöglich. Die Untersuchung dieser beiden Möglichkeiten bildet den Gegenstand einer im Gange befindlichen Arbeit.

In der vorliegenden Abhandlung haben wir den für die analytische und präparative Praxis wesentlichen Teil unseres experimentellen Materials mitgeteilt und theoretische Erwägungen nur insoweit herangezogen, als sie uns zum Verständnis unmittelbar nötig schienen. Wir behalten uns vor, die obigen und weitere Resultate an anderer Stelle vom Standpunkt der Gleichgewichtslehre und Phasentheorie eingehend zu erörtern.

Charlottenburg, Anorganisches Laboratorium der Hochschule.

Oxydation des Glycocollesters mit Quecksilberoxyd;

von

H. Finger.

(Vorläufige Mitteilung.)

Lösungen des salzsauren Glycocollesters in Wasser, Alkohol, Pyridin und anderen Lösungsmitteln werden beim Schütteln mit gelbem Quecksilberoxyd besonders in der Wärme unter Abscheidung von Calomel und Quecksilber tief rot gefärbt. Das stets nur in sehr geringer Menge entstehende Produkt läßt sich mit Chloroform aufnehmen und durch Petroläther fällen; weniger gut eignen sich zu Anfang der Operation Äther und Benzol als Lösungsmittel. Durch sehr häufig wiederholte Lösungen und Fällungen kann schließlich ein fast quecksilberfreies Produkt gewonnen werden; es stellt einen roten, bisher nicht zum Kristallisieren gebrachten Sirup dar. Beim Übergießen mit Kalilauge löst sich die Masse unter Entwickelung eines sehr eigentümlichen Geruches mit braungelber Farbe; absoluter Alkohol fällt dann ein orangerotes, stets noch etwas chlorhaltiges Kalisalz, das von Wasser leicht aufgenommen wird. Aus der wäßrigen Lösung fällen Silber und Bleisolutionen intensiv rote Niederschläge.

Zu einer bestimmten Ansicht über Entstehung und Konstitution der interessanten Körper bin ich trotz vieler mühevoller Versuche noch nicht gelangt, jedoch lassen mich einige in letzter Zeit gemachte Beobachtungen hoffen, der Lösung des Problems näher zu kommen; auch andere Aminosäureester sollen in den Bereich der Untersuchungen gezogen werden, die ich mir für einige Zeit reservieren möchte.

Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu Dresden.

Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen.

6. Mitteilung.

Über die Einwirkung der Sulfite auf Hydrazine, insbesondere Naphtylhydrazine;

von

Hans Th. Bucherer und **Maximilian Schmidt.**

A. Theoretischer Teil.

Bisher ist über das Verhalten der schwefligsauren Salze gegen Hydrazine, speziell Naphtylhydrazine wenig bekannt geworden.

Erst vor kurzer Zeit sind zwei Abhandlungen von Franzen[1]) sowie von Bucherer und Seyde[2]) erschienen, die sich mit der Kondensation zwischen aromatischen Schwefligsäureestern und Hydrazin bzw. Hydrazinderivaten beschäftigen.

Franzen modifizierte die Bucherersche Sulfitreaktion in der Weise, daß er an Stelle von Ammoniak und Ammonsulfit Hydrazinsulfit, $(N_2H_4)_2.H_2SO_3$, auf Naphtole in alkoholischer Lösung einwirken ließ. Die Reaktion verlief analog der Aminbildung.

Durch Einwirkung von Hydrazinsulfit auf das Naphtol entsteht nach der Auffassung von Franzen zunächst das Hydrazinsalz des Schwefligsäureesters:

$$R.OH + (N_2H_4)_2.H_2SO_3 \longrightarrow R.O.SO_2H(N_2H_4) + N_2H_4 + H_2O.$$

---

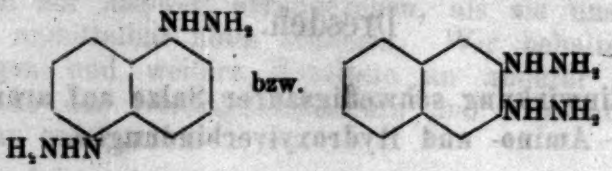
[1]) Franzen, Habilitationsschrift, Heidelberg 1904.

[2]) Dies. Journ. [2] 77, 403—413.

Dieser Ester wird durch überschüssiges Hydrazin in das entsprechende Naphtylhydrazin und Hydrazinsulfit zerlegt:

$$R.O.SO_2H(N_2H_4) + 2N_2H_4 \rightarrow R.NHNH_2 + (N_2H_4)_2.H_2SO_3.$$

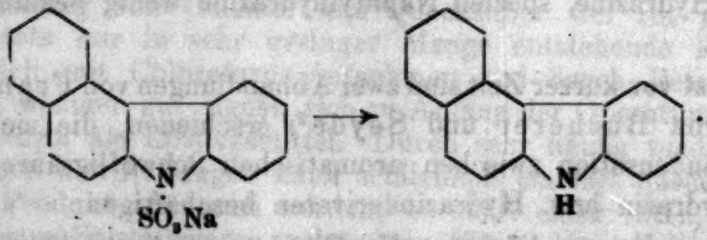
Franzen stellte auf diese Weise aus dem α- und β-Naphtol das α- und β-Naphtylhydrazin und aus dem 1, 5- und 2, 3-Dioxynaphtalin das 1, 5- bzw. 2, 3-Naphtylendihydrazin:



dar.

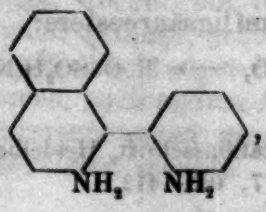
Bucherer und Seyde kondensierten Phenylhydrazin und Tolylhydrazin mit β-Oxynaphtoesäure und β-Naphtol in Gegenwart von Bisulfit. Dabei ergab sich, daß die Reaktion einen sehr komplizierten Verlauf nahm.

Bucherer und Seyde halten die in der Hauptmenge resultierende Carbazolsulfonsäure für eine am Stickstoff sulfonierte Verbindung, da die Sulfogruppe durch Kochen mit verdünnten Säuren unter Bildung von freiem Carbazol verhältnismäßig leicht abgespalten wird:

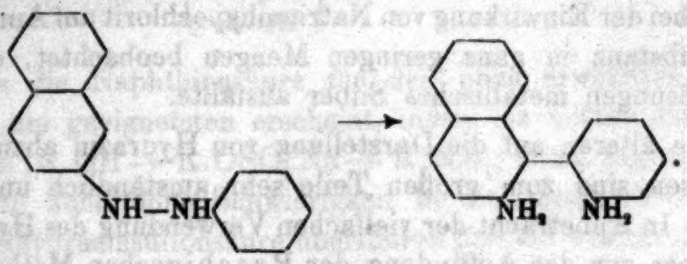


Neben der Bildung der Phenonaphtocarbazolsulfonsäure verläuft noch eine Reaktion, die dazu beiträgt, die Entstehung eines Hydrazokörpers als Zwischenkörper sehr wahrscheinlich zu machen.

Im Reaktionsgemisch findet sich in geringer Menge das o,o'-Diaminophenyl-α-naphtalin,



dessen Bildung Bucherer und Seyde durch eine Umlagerung erklären, die der Hydrazokörper durch die Einwirkung des Bisulfits erleidet:



I. Einwirkung von Bisulfit auf Naphtylhydrazine.

Da die Sulfitreaktion umkehrbar ist, da also durch Einwirkung von Bisulfit aus einem Amin $R.NH_2$ über den Schwefligsäureester $R.O.SO_2Na$ ein Phenol $R.OH$ erhalten werden kann, so war es interessant, einige Naphtylhydrazine auf ein ähnliches Verhalten zu untersuchen.

Analog der Bildung des Phenolschwefligsäureesters bzw. des Phenols aus dem Amin:

I. $R.NH_2 + 3\,NaHSO_3 \rightarrow R.O.SO_2Na + Na_2SO_3 + NH_4HSO_3$,
II. $R.O.SO_2Na + 2\,NaOH \rightarrow R.ONa + Na_2SO_3 + H_2O$,

war die Reaktion beim Hydrazinderivat

I. $R.NHNH_2 + 3\,NaHSO_3 \rightarrow R.O.SO_2Na + Na_2SO_3 + N_2H_4.H_2SO_3$,
II. $R.O.SO_2Na + 2\,NaOH \rightarrow R.ONa + Na_2SO_3 + H_2O$,

zu erwarten.

Die Vorgänge würden sich also nur dadurch unterscheiden, daß an Stelle des Ammoniaks aus dem Amin Hydrazin aus dem Arylhydrazin abgespalten würde.

Das Hydrazin, welches in den letzten Jahren eine größere Bedeutung erlangt hat, ist auf die verschiedenste Weise dargestellt worden. Curtius und Jay[1]) erhielten es zuerst aus der Diazoessigsäure.

Die meisten anderen Darstellungsmethoden gehen von Nitro- und Nitrosoprodukten aus.[2])

---

[1]) P. Bl. 12, 989; D.R.P. 58751; Curtius u. Jay, dies. Journ. [2] 39, 27.

[2]) Ann. Chem. 270, 31; D.R.P. 59241; Duden u. Scharff, Ann. Chem. 288, 218; Ber. 28, 740; s. auch Ber. 28, 2874 u. Duden, Ber. 37, 3498.

Die neueste von Raschig[1]) inzwischen aufgefundene Darstellung scheint die in technischer Hinsicht am meisten versprechende zu sein. Thiele sowie Luther und Schilow hatten bereits bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Ammoniak eine Substanz in ganz geringen Mengen beobachtet, die aus Silberlösungen metallisches Silber ausfällte.

Die älteren auf die Darstellung von Hydrazin abzielenden Synthesen sind zum großen Teile sehr umständlich und kostspielig. In Anbetracht der vielfachen Verwendung des Hydrazins bot daher vor der Auffindung der Raschigschen Methode die Herstellung des Hydrazins auf einem einfachen und billigen Wege ein gewisses Interesse.

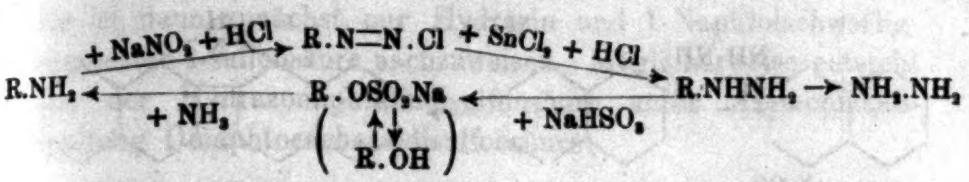
Die Gewinnung des Hydrazins aus den Naphtylhydrazinen mit Hülfe der Sulfitreaktion würde insofern einen neuen Weg bedeuten, als es sich hierbei um eine direkte Abspaltung von Hydrazin aus einem aromatischen Hydrazinderivat $R.NH.NH_2$ unter Bildung der entsprechenden Hydroxylverbindung handeln würde.

Erinnert man sich ferner der vermittelnden Rolle, welche die Schwefligsäureester bei der Darstellung von Amino- aus Hydroxylverbindungen spielen, so ist leicht ersichtlich, daß man mit Hülfe der Sulfitreaktion auch auf eine einfache Weise wieder zur Aminoverbindung und dann über die Diazoverbindung $R.N{=}N.Cl$ zum Hydrazin $R.NH.NH_2$ gelangen kann.

Es ergibt sich also für die Hydrazindarstellung ein vollkommener Kreisprozeß: Man stellt aus einem aromatischen Amin $R.NH_2$ durch Diazotierung und folgende Reduktion das entsprechende Arylhydrazin $R.NH.NH_2$ dar und spaltet mittels Bisulfit Hydrazin ab. Durch Amidierung der nebenbei entstehenden Hydroxylverbindung R.OH bzw. des Schwefligsäureesters kann man das aromatische Amin von neuem erhalten und hieraus wieder das Arylhydrazin gewinnen usw. Man vermag also, mit einer gewissen Menge des aromatischen Amins unbegrenzte Mengen von Hydrazin darzustellen.

Schematisch kann man den Kreislauf auf folgende Weise zum Ausdruck bringen:

[1]) Centralblatt 1907, (I) 852.



Da die Naphthionsäure für den oben erwähnten Kreisprozeß am geeignetsten erscheint, indem sie mittels der Sulfitreaktion ($R.OH \rightarrow R.OSO_2Na \rightarrow R.NH_2$) leicht zugänglich ist und sich auch ohne Schwierigkeit in die entsprechende 1, 4-Naphtylhydrazinsulfonsäure überführen läßt, so wurden die Versnche mit der letzteren begonnen. Die Abspaltung von Hydrazin sollte hier unter Bildung des 1, 4-Naphtolschwefligsäureesters erfolgen nach der Gleichung:

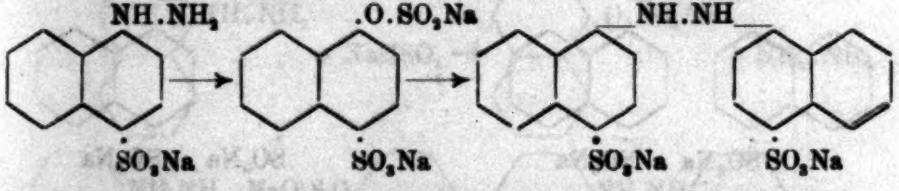
$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)\ NH.NH_2\\(4)\ SO_3Na\end{cases} + 3\ NaHSO_3 =$$

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)\ O.SO_2Na\\(4)\ SO_3Na\end{cases} + Na_2SO_3 + N_2H_4.H_2SO_3.$$

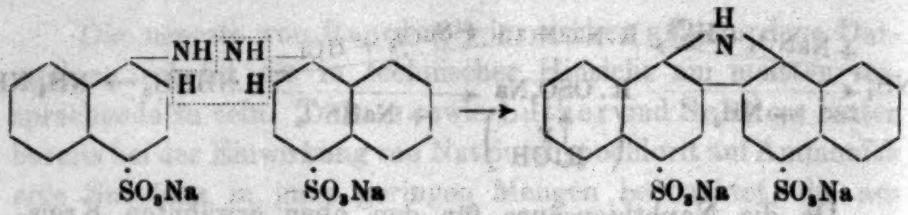
Einwirkung von Bisulfit auf α-Naphtylhydrazine.

Zwar wurde die Vermutung hinsichtlich der großen Reaktionsfähigkeit der 1, 4-Naphtylhydrazinsulfonsäure gegen Bisulfit vollkommen bestätigt gefunden, doch war die Ausbeute an Hydrazin und auch an 1, 4-Naphtolsulfonsäureschwefligsäureester bzw. 1, 4-Naptolsulfonsäure nicht unter allen Umständen befriedigend, so daß noch Nebenreaktionen verlaufen sein mußten.

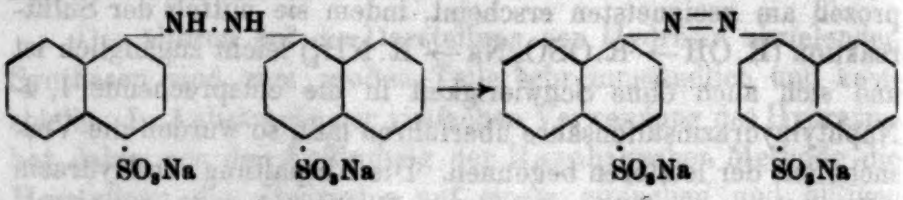
Da Ammoniak gebildet worden war, so lag nahe, daß Kondensation von entstehendem Ester mit Naphtylhydrazinsulfonsäure eingetreten war nach dem Schema:

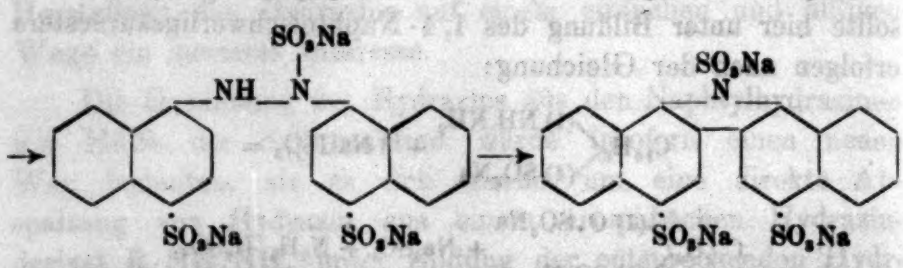


und daß weiterhin aus dem Hydrazokörper unter Ammoniakabspaltung eine Carbazoldisulfonsäure bzw. eine am Stickstoff sulfonierte Carbazoldisulfonsäure entstanden war:

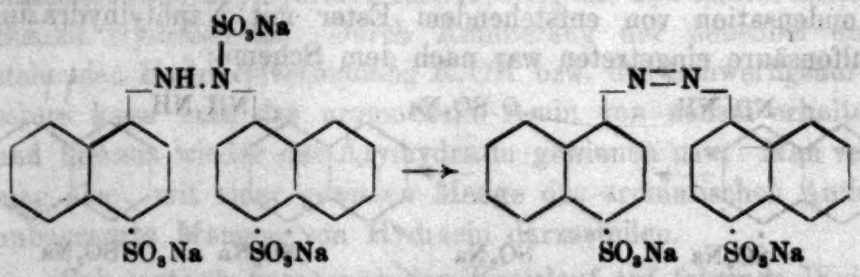


oder



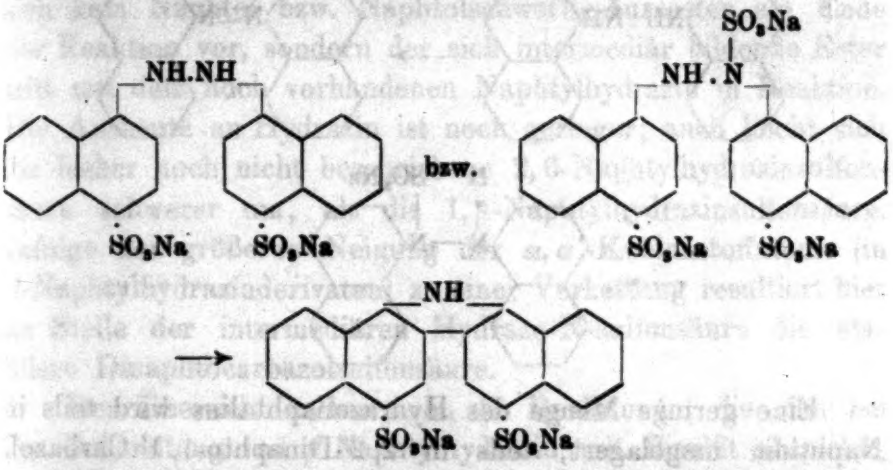


Während Bucherer und Seyde bei der Kondensation von β-Oxynaphtoesäure mit Phenylhydrazin die intermediäre Bildung des Hydrazokörpers nur durch das o,o′-Diaminophenyl-α-naphtalin nachweisen konnten, gelang es hier durch Oxydation in alkalischer Lösung den Hydrazokörper, der hier beständiger ist, in den Azokörper überzuführen und die entstandene 1,1′-Azonaphtalin-4,4′-disulfonsäure zu isolieren. Wahrscheinlich liegt aber auch hier, wie bei der Umkochung des α-Naphtylhydrazins die oben erwähnte Hydrazo-N-sulfonsäure vor, die unter Abspaltung der Sulfogruppe in den Azokörper übergeht:



Behandelt man anderseits das Reaktionsprodukt nach der Umkochung mit Salzsäure, so kann man hierauf durch Oxydation in alkalischer Lösung keinen Azokörper mehr gewinnen.

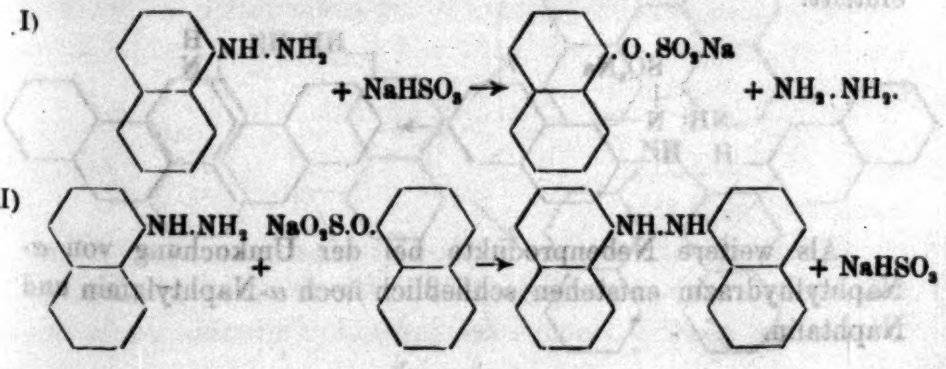
Es ist dann zunächst nur Hydrazin und 1-Naphtolschwefligsäureester-4-sulfonsäure nachzuweisen. Möglicherweise entsteht aus der Hydrazonaphtalindisulfonsäure unter Ammoniakabspaltung Dinaphtocarbazoldisulfonsäure:



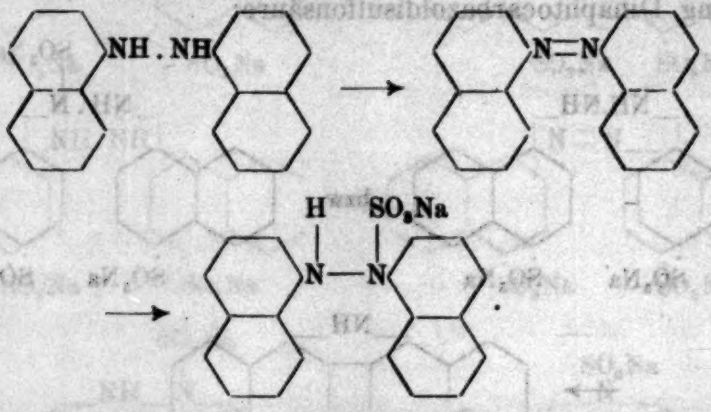
Wegen der Leichtlöslichkeit der Carbazoldisulfonsäure, sowie des Hydrazokörpers war es nicht möglich, sie als solche zu isolieren, so daß die Anwesenheit derselben nur vermutet werden kann auf Grund der Untersuchungen über die Einwirkung von Bisulfit auf das α-Naphtylhydrazin, die ergaben, daß bei ihm ähnliche Verhältnisse wie bei der 1, 4-Naphtylhydrazinsulfonsäure vorlagen.

Die Anzahl der aus α-Naphtylhydrazin entstehenden Körper ist jedoch noch größer, so daß die Trennung derselben sich ziemlich langwierig gestaltet.

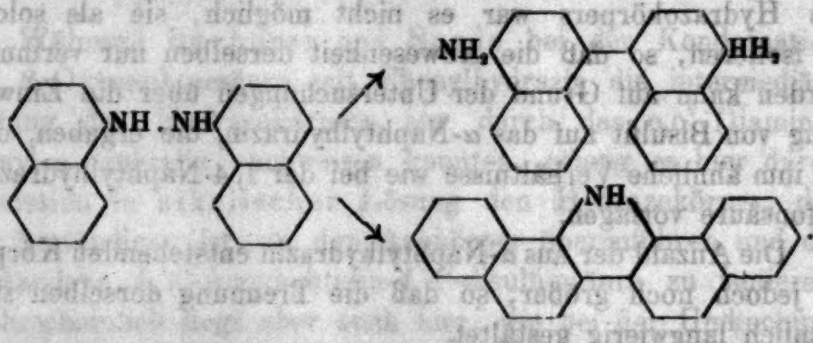
Auch bei der Einwirkung von Bisulfit auf α-Naphtylhydrazin wird zunächst Hydrazin abgespalten, worauf der gebildete Ester größtenteils mit noch vorhandenem Naphtylhydrazin zu Hydrazonaphtalin in Reaktion tritt:



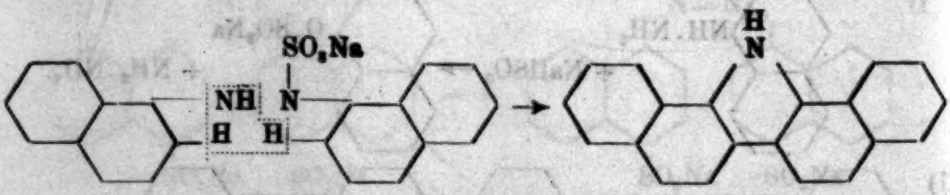
Dieses Hydrazonaphtalin ist jedoch nicht beständig. Es erleidet eine Oxydation und an den gebildeten Azokörper lagert sich im status nascendi Bisulfit an:



Eine geringe Menge des Hydrazonaphtalins wird teils in Naphtidin umgelagert, teils in 2,2′-Dinaphto-1,1′-Carbazol, unter Ammoniakabspaltung, übergeführt:



Das 2,2′-Dinaphto-1,1′-Carbazol erhält man auch durch Kochen der hauptsächlich resultierenden Hydrazonaphtalin-N-sulfonsäure mit Mineralsäuren, indem ebenfalls unter Eliminierung von Ammoniak und der Sulfogruppe Ringschluß eintritt:

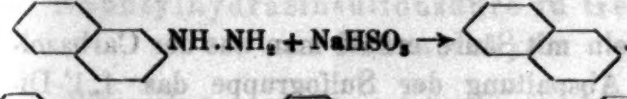


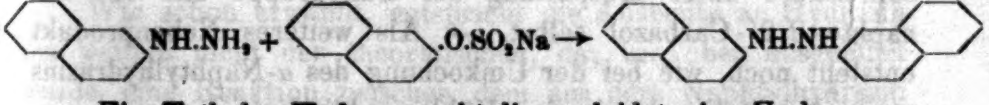
Als weitere Nebenprodukte bei der Umkochung von α-Naphtylhydrazin entstehen schließlich noch α-Naphtylamin und Naphtalin.

Einwirkung von Bisulfit auf β-Naphtylhydrazine.

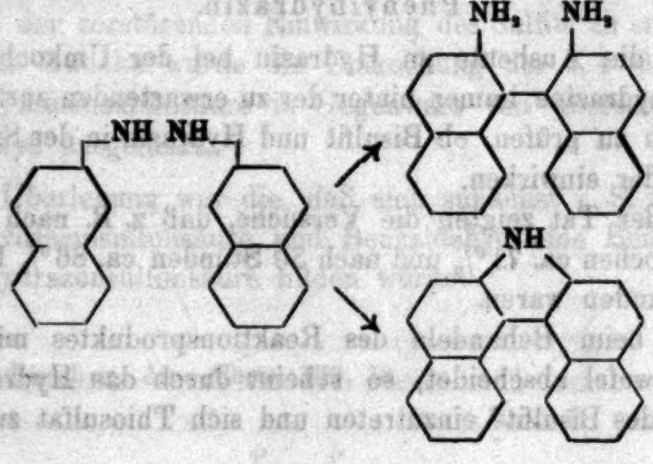
Gegen β-Naphtylhydrazine verhält sich Bisulfit wesentlich anders als gegen die isomeren α-Verbindungen. Hier findet sich kein Naphtol bzw. Naphtolschwefligsäureester am Ende der Reaktion vor, sondern der sich intermediär bildende Ester tritt mit dem noch vorhandenen Naphtylhydrazin in Reaktion. Die Ausbeute an Hydrazin ist noch geringer; auch kocht sich die bisher noch nicht beschriebene 2,6-Naphtylhydrazinsulfonsäure schwerer um, als die 1,4-Naphtylhydrazinsulfonsäure. Infolge der größeren Neigung der α,α′-Kohlenstoffatome (in β-Naphtylhydrazinderivaten) zu einer Verkettung resultiert hier an Stelle der intermediären Hydrazo-N-sulfonsäure die stabilere Dinaphtocarbazolsulfonsäure.

Der Übersicht halber seien die Reaktionen, die sich bei der Behandlung von β-Naphtylhydrazin mit Bisulfit abspielen, angeführt. Zunächst tritt wie beim α-Naphtylhydrazin unter Abspaltung von Hydrazin Bildung des β-Naphtolschwefligsäureesters ein, der sich unmittelbar mit einem weiteren Molekül β-Naphtylhydrazin zu Hydrazonaphtalin kondensiert:

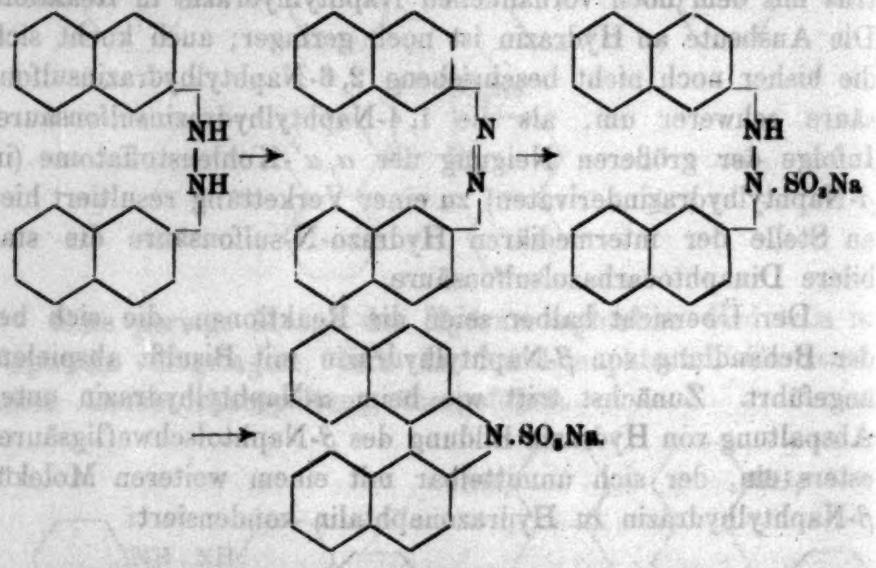
I) 

II) 

Ein Teil des Hydrazonaphtalins erleidet eine Umlagerung zum 2,2′-Diamino-1,1′-Dinaphtyl, während ein anderer unter Ammoniakabspaltung 1,1′-Dinaphto-2,2′-Carbazol liefert:



Der größte Teil des Hydrazonaphtalins aber geht, durch Oxydation und Anlagerung von Bisulfit an das im status nascendi befindliche Azonaphtalin, in eine Hydrazo-N-sulfonsäure über, die ebenfalls gegen kochendes Bisulfit unbeständig ist, und unter Eliminiernng von Ammoniak 1,1′-Dinaphto-2,2′-Carbazol-N-sulfonsäure gibt:



Durch Behandeln mit Säure erhält man aus der Carbazolsulfonsäure unter Abspaltung der Sulfogruppe das 1,1′-Dinaphto-2,2′-Carbazol selbst. — Als weiteres Nebenprodukt entsteht noch, wie bei der Umkochung des α-Naphtylhydrazins etwas Naphtalin, das in den Kühler sublimiert.

II. Einwirkung von Bisulfit auf Hydrazin und Phenylhydrazin.

Da die Ausbeute an Hydrazin bei der Umkochung der Naphtylhydrazine immer hinter der zu erwartenden zurückblieb, war noch zu prüfen, ob Bisulfit und Hydrazin in der Siedehitze aufeinander einwirken.

In der Tat zeigten die Versuche, daß z. B. nach 13-stündigem Kochen ca. 71% und nach 30 Stunden ca. 86% Hydrazin verschwunden waren.

Da beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit Säure sich Schwefel abscheidet, so scheint durch das Hydrazin Reduktion des Bisulfits einzutreten und sich Thiosulfat zu bilden.

Unterwirft man Phenylhydrazin der Einwirkung von Bisulfit, so verschwindet ebenfalls allmählich das Phenylhydrazin. Und zwar geht das Phenylhydrazin dabei in die bekannte Phenylhydrazin-N-sulfonsäure[1]) über, während durch Reduktion des Bisulfits wahrscheinlich auch hier Thiosulfat entsteht, da beim Sauerkochen des Reaktionsgemisches reichlich Schwefel abgeschieden wird. Vermutlich findet die Bildung der Phenylhydrazinsulfonsäure nach folgender Gleichung statt:

$$2\,C_6H_5.NH.NH_2 + 4\,NaHSO_3 = 2\,C_6H_5.NH.NH.SO_3Na + Na_2S_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Daß die Sulfogruppe wirklich an den vom Kern entfernter stehenden Stickstoff tritt, geht daraus hervor, daß die Phenylhydrazinsulfonsäure kein Hydrazon gibt, dagegen sich zum Diazokörper oxydieren läßt. Durch Kochen mit Säure wird die Sulfogruppe quantitativ als Schwefelsäure abgespalten und es resultiert wieder Phenylhydrazin.

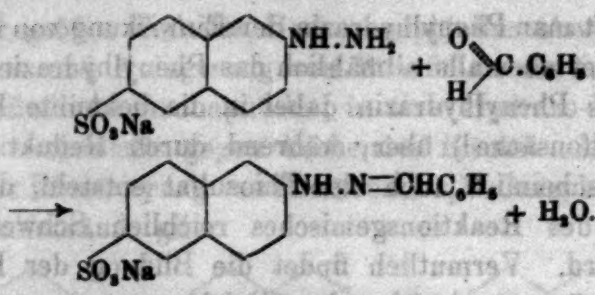
III. Versuch einer Umkochung von 1,4- und 2,6-Naphtylhydrazinsulfonsäure in Gegenwart von Benzaldehyd.

Wie schon erwähnt, entspricht die Ausbeute an Hydrazin bei weitem nicht der theoretischen, da, wie oben ausgeführt wurde, eine Reaktion zwischen dem aus dem Naphtylhydrazin entstehenden Schwefligsäureester und dem noch vorhandenen Naphtylhydrazin stattfindet. Daher wurde versucht, diese Reaktion zu verhindern und andererseits auch das entstehende Hydrazin der zerstörenden Einwirkung des Sulfits zu entziehen. Zu diesem Zwecke wurde die Umkochung der 1,4- und 2,6-Naphtylhydrazinsulfonsäure in Gegenwart von überschüssigem Benzaldehyd ausgeführt.

Die Überlegung war die, daß sich zunächst z. B. aus 2,6-Naphtylhydrazinsulfonsäure und Benzaldehyd eine Benzylidenmaphtylhydrazonsulfonsäure bilden würde:

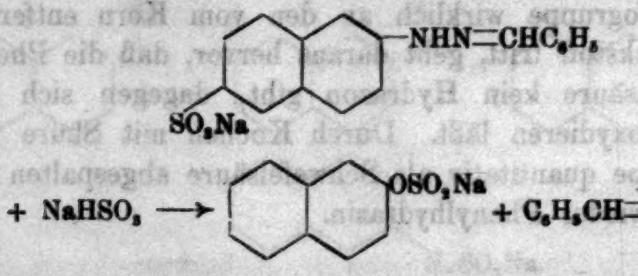
[1]) E. Fischer, Ann. Chem. 190, 78.

a)



Unter Schwefligsäureesterbildung sollte dann aus der Hydrazonsulfonsäure durch die Einwirkung des Bisulfits Monobenzylidenhydrazin abgespalten werden nach dem Schema:

b)



Das Monobenzylidenhydrazin sollte aber sofort mit überschüssigem Benzaldehyd unter Entstehung von Benzalazin reagieren:

$$C_6H_5CH{=}N{-}NH_2 + O{=}CH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CH{=}N{-}N{=}CHC_6H_5 + H_2O.$$

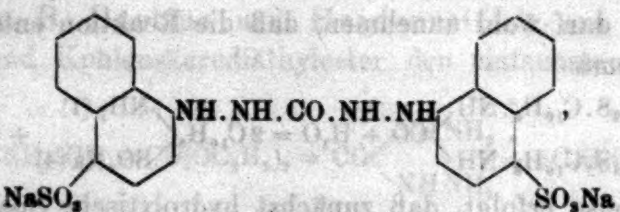
Die mit der 1,4- und 2,6-Naphtylhydrazinsulfonsäure angestellten Versuche ergaben, daß zwar das Benzylidenhydrazon der betreffenden Naphtylhydrazinsulfonsäuren gebildet wird, daß auffälligerweise aber eine Schwefligsäureesterbildung gemäß der obigen Gleichung b) nicht stattfindet. Diese Erscheinung ist wohl darauf zurückzuführen, daß durch die Kondensation der Naphtylhydrazinsulfonsäure mit dem Benzaldehyd eine Inaktivierung sowohl der Amino- wie der Iminogruppe stattgefunden hat.

IV. Verhalten von Bisulfit gegen Dinaphtyl-Harnstoffe und Carbohydrazide.

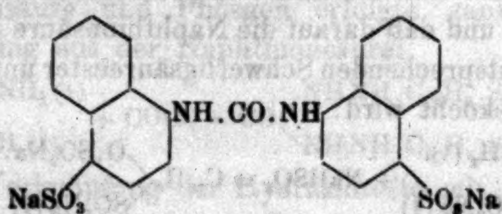
Ein weiterer Versuch, um Nebenreaktionen bei der Hydrazindarstellung durch Umkochung mit Bisulfit zu vermeiden, bestand in der Einwirkung von Bisulfit auf Dinaphtylcarbohydrazide. Die Herstellung eines solchen Carbohydrazides

erfolgte durch Kondensation von 1, 4-Naphtylhydrazinsulfonsäure mit Phosgen.

Im Hinblick auf die Analogie zwischen Naphtylaminen und Naphtylhydrazinen in ihrem Verhalten gegen Bisulfit wurden die Reaktionen an dem der α-Dinaphtylcarbohydraziddisulfonsäure,



entsprechenden einfacheren Harnstoff:



studiert.

Darstellung und Umkochung der sym. Dinaphtylharnstoffdisulfonsäure.

Die 1, 1′-Dinaphtylharnstoff-4, 4′-Disulfonsäure wurde durch Einwirkung von Phosgen auf Naphthionat in sodaalkalischer Lösung dargestellt. Die Reaktion führte außer zu einem ganz geringen Nebenprodukt zu dem erwarteten sym. Harnstoff gemäß folgender Gleichung:

$$2\,C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} NH_2\,(1) \\ SO_3Na\,(4)\end{matrix}\right. + COCl_2 = \underset{SO_3Na}{C_{10}H_6}.NHCONH\underset{SO_3Na}{C_{10}H_6} + 2\,HCl.$$

Es bestand nun die Hoffnung, daß bei der Behandlung der Dinaphtyl-Harnstoffdisulfonsäure mit Bisulfit eine Umkochung zum 1, 4-Naphtolsulfonsäureschwefligsäureester unter Abspaltung von Harnstoff eintreten würde:

$$\left.\begin{matrix} NaO_3S.C_{10}H_6.NH \\ NaO_3S.C_{10}H_6.NH \end{matrix}\right\rangle CO + 2\,NaHSO_3 = 2\,C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} SO_3Na \\ O.SO_2Na \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\rangle CO_2.$$

Der Versuch verlief bei Wasserbadtemperatur ergebnislos. Selbst nach achtstündigem Erhitzen war kein 1, 4-Naphtol-

sulfonsäureschwefligsäureester nachweisbar, während Naphthionsäure, die zum Vergleich herangezogen wurde, in der gleichen Zeit vollständig umgewandelt war. — Beim Kochen des Harnstoffs mit Bisulfitlösung am Rückflußkühler entstand zwar 1, 4-Naphtolsulfonsäureschwefligsäureeester, doch war kein freier Harnstoff nachweisbar.

Man darf wohl annehmen, daß die Reaktion entsprechend dem Schema

$$\left.\begin{matrix}NaO_3S.C_{10}H_6.NH\\NaO_3S.C_{10}H_6.NH\end{matrix}\right\rangle CO + H_2O = 2C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}NH_2\,(1)\\SO_3Na\,(4)\end{matrix}\right. + CO_2$$

in der Weise erfolgt, daß zunächst hydrolytische Spaltung der Dinaphtylharnstoffdisulfonsäure in Kohlensäure und Naphthionsäure eintritt und daß darauf die Naphthionsäure in der üblichen Weise zum entsprechenden Schwefligsäureester unter Ammoniakbildung umgekocht wird:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}NH_2\,(1)\\SO_3Na\,(4)\end{matrix}\right. + NaHSO_3 = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}O.SO_2Na.\,(1)\\SO_3Na\,(4)\end{matrix}\right. + NH_3.$$

Darstellung der sym. Dinaphtylcarbohydraziddisulfonsäure und Versuch einer Umkochung derselben.

Da die Kondensation von Naphthionsäure mit Phosgen in der erwarteten Weise von statten ging, so war zu hoffen, daß auch bei der Einwirkung von Phosgen auf die entsprechende 1, 4-Naphtylhydrazinsulfonsäure in normaler Weise 2 Moleküle zu einem Carbohydrazid zusammentreten würden.

Die Diaminoharnstoffe oder Carbohydrazide sind schon seit längerer Zeit bekannt und verhalten sich analog den Thiocarbohydraziden. E. Fischer[1]), der das erste Carbohydrazid und zwar ein Thiocarbohydrazid aus Phenylhydrazin herstellte, hat schon eingehend diese Körperklasse beschrieben. Neuere Arbeiten[2]) zeigten dann noch die Eigentümlichkeit der gewöhnlichen und der Thiocarbohydrazide, unter geeigneten Bedingungen mit einem weiteren Molekül Phosgen oder Schwefelkohlenstoff ringförmige Verbindungen zu bilden, die Biazolone

[1]) Ann. Chem. 190, 118.

[2]) Ber. 23, 2825; 24, 4178; 27, 2510; Journ. Chem. Soc. 1888, S. 552.

bzw. Thiobiazolone genannt wurden. — Unter den bei der Darstellung der genannten α-Dinaphtylcarbohydraziddisulfonsäure gewählten Bedingungen scheint jedoch kein Biazolon entstehen zu können.

Die Carbohydrazide sind bisher durch Einwirkung von Kohlensäureestern auf Hydrazine dargestellt worden. So erhielten z. B. Curtius und Heidenreich[1]) aus Hydrazinhydrat und Kohlensäurediäthylester den einfachsten Diaminoharnstoff:

$$2\,NH_2NH_2 + CO(OC_2H_5)_2 = CO\begin{<}NH\,NH_2\\NH\,NH_2\end{>} + 2\,C_2H_5OH.$$

Die Synthese des Carbohydrazides aus der 1, 4-Naphtylhydrazinsulfonsäure und Phosgen erfolgte ganz analog der Harnstoffbildung aus der Naphthionsäure:

$$2\,C_{10}H_6\begin{<}NH\,NH_2\,(1)\\SO_3H\,(4)\end{>} + COCl_2 = CO\begin{<}NH\,NH.C_{10}H_6.SO_3H\\NH\,NH.C_{10}H_6.SO_3H\end{>} + 2\,HCl.$$

Da die Verknüpfung der Hydrazinreste mit der Carbonylgruppe bei den Diaminoharnstoffen im allgemeinen eine viel festere ist, als bei den gewöhnlichen Harnstoffen, so war eine hydrolytische Spaltung der Dinaphtylcarbohydraziddisulfonsäure durch Bisulfit weniger wahrscheinlich, und es konnte angenommen werden, daß die Umkochung durch Bisulfit in folgender Weise statt haben würde:

$$\left.\begin{matrix}R.NH\,NH\\R.NH\,NH\end{matrix}\right\rangle CO + 2\,NaHSO_3 = 2\,R.O.SO_2Na + \left\langle\begin{matrix}NH_2NH\\NH_2NH\end{matrix}\right. CO.^2)$$

Es sollte also neben dem 1, 4-Naphtolsulfonsäureschwefligsäureester bzw. der 1, 4-Naphtolsulfonsäure Carbohydrazid entstehen. Jedoch war, auch nach tagelangem Kochen mit Bisulfit, keine Umwandlung im angegebenen Sinne erfolgt. Zwar konnten Spuren der 1, 4-Naphtolsulfonsäure durch den Azofarbstoff bei der Kombination mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid nachgewiesen werden, doch war weder eine nennenswerte Umkochung noch eine sonstige Veränderung der Dinaphtylcarbohydraziddisulfonsäure eingetreten.

Dieser Diaminoharnstoff verhält sich also wesentlich anders als der entsprechende einfache Harnstoff, der beim Kochen

---

[1]) Ber. 27, 57. [2]) $R = C_{10}H_6.SO_3H$.

eine hydrolytische Spaltung in Kohlensäure und Naphthionsäure erfährt, an die sich dann die bekannte Umkochung anschließt.

V. Weitere Untersuchungen über die Bildung von Carbazol- und Hydrazo-N-sulfonsäuren.

a) Versuch einer Kondensation von Phenylhydrazin-N-sulfonsäure mit 1, 4-Naphtolsulfonsäureschwefligsäureester.

Da bei der Einwirkung von Bisulfit auf Phenylhydrazin Phenylhydrazin-N-sulfonsäure entsteht, so lag die Frage nahe, ob die Bildung der Carbazol- bzw. Hydrazosulfonsäuren nicht etwa über die Hydrazinsulfonsäuren erfolgt nach dem Schema:

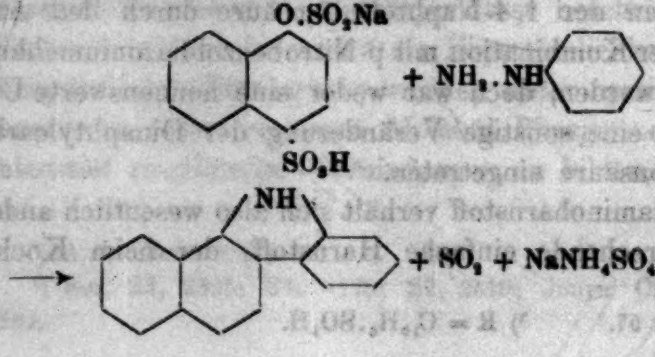
I. $R.NH.NH_2 \longrightarrow R.NH.NHSO_3Na$.

II. $R.NH.NH.SO_3Na + R'.O.SO_2Na \longrightarrow R.NH.\overset{\displaystyle SO_3Na}{\overset{|}{N}}.R' + NaHSO_3$.

Während jedoch z. B. Phenylhydrazin sich spielend leicht mit 1, 4-Naphtolsulfonsäureschwefligsäureester kondensiert, war die Phenylhydrazin-N-sulfonsäure dazu überhaupt nicht im Stande.

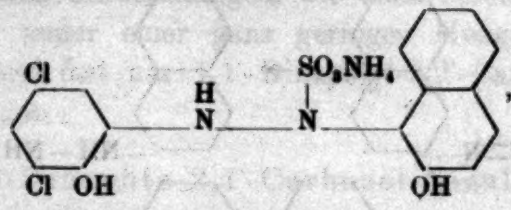
b) Kondensation von Phenylhydrazin mit 1, 4-Naphtolsulfonsäureschwefligsäureester in saurer Lösung.

Von Interesse war auch die Frage, ob in mineralsaurer Lösung eine Kondensation eines Hydrazins mit einem Naphtolschwefligsäureester möglich ist. Der mit Phenylhydrazin und 1,4-Naphtolsulfonsäureschwefligsäureester angestellte Versuch ergab das auffallende Resultat, daß, unter Abspaltung der Sulfogruppe aus dem Naphtalinkern, Phenonaphtocarbazol, allerdings in sehr geringen Mengen, gebildet wird:



c) Verhalten von Bisulfit gegen Azokörper.

Um die Entstehung von Hydrazo-N-sulfonsäuren zu erklären, nahmen **Bucherer** und **Seyde** eine Anlagerung von Bisulfit an einen intermediär auftretenden Azokörper an. Daß Bisulfit tatsächlich dazu befähigt ist, sich an Azogruppen anzulagern, hat schon vor Jahren **Spiegel**[1]) gezeigt. Derartige Additionsprodukte sind auch als Farbstoffe im Handel. So ist z. B. das Azarin das Ammonsalz der sym. Dichloroxyphenyloxynaphtylhydrazin-N-sulfonsäure,



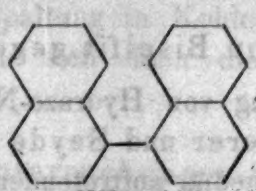
das durch Einwirkung von Ammonsulfit auf den Azofarbstoff aus 2,4-Dichlor-6-Aminophenol (diazotiert) + β-Naphtol erhalten wird.

1. Verhalten von Bisulfit gegen β-Azonaphtalin.

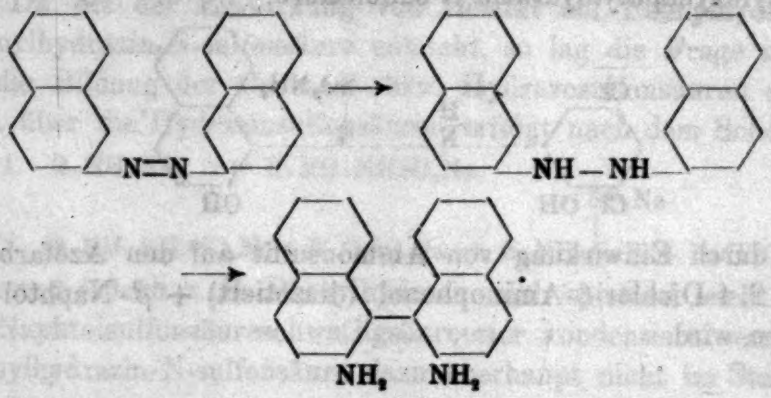
Zur Erklärung der Entstehung des 1,1′-dinaphto-2,2′-carbazol-N-sulfonsauren Natriums bei der Umkochung des β-Naphtylhydrazins wurde angenommen, daß sich Bisulfit an das im status nascendi befindliche β-Azonaphtalin anlagert, und daß das gebildete hydrazonaphtalinsulfonsaure Natrium durch kochendes Bisulfit in carbazolsulfonsaures Natrium umgewandelt wird. Ein Versuch, die Carbazolsulfonsäure nun direkt durch Einwirkung von Bisulfit auf β-Azonaphtalin zu erhalten, verlief ergebnislos. Möglicherweise ist dies aber in der vollständigen Unlöslichkeit des β-Azonaphtalins in wäßrigem Bisulfit begründet.

Bei Zugabe von Phenylhydrazin zum Bisulfit trat dagegen eine Umwandlung des β-Azonaphtalins ein; aber es entstand nicht die erwartete Carbazolsulfonsäure, sondern es resultierte das bei der Umkochung des β-Naphtylhydrazins als Nebenprodukt gebildete 2,2′-Diamino-1,1′-Dinaphtyl

[1]) Ber. 18, 1479.



Die Reaktion verläuft anscheinend also in dem Sinne, daß das Phenylhydrazin-Bisulfitgemisch das β-Azonaphtalin zum Hydrazonaphtalin reduziert und dieses unter dem Einfluß des Bisulfits eine Art Orthobenzidinumlagerung erleidet:



2. Verhalten von Bisulfit gegen Azobenzol.

v. Walther[1]) hatte beim Erhitzen von Azobenzol mit Phenylhydrazin (unter Ausschluß von Wasser) Hydrazobenzol erhalten. Der obige Versuch zeigt, daß eine Reduktion eines Azokörpers zum Hydrazokörper durch Phenylhydrazin auch in wäßriger Bisulfitlösung als sehr wahrscheinlich angesehen werden darf, zumal durch Studium der analogen Reaktion am Azobenzol außer dem in der Hauptmenge entstehenden Benzidin auch noch eine geringe Menge Hydrazobenzol nachgewiesen werden konnte.

d) Darstellung von Carbazolsulfonsäuren durch Kondensation von β-Oxynaphtoesäure mit Naphtylhydrazinen.

1. 1,1′-Dinaphto-2,2′-Carbazol-N-sulfonsäure.

Wenn es, wie oben auseinandergesetzt, auch nicht gelang, die 1,1′-Dinaphto-2,2′-Carbazol-N-sulfonsäure durch direkte

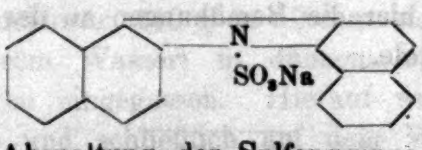
[1]) v. Walther, dies. Journ. [2] 52, 141—142.

Einwirkung von Bisulfit auf β-Azonaphtalin darzustellen, so mußte dies doch durch Kondensation von β-Naphtylhydrazin mit β-Oxynaphtoesäure in Gegenwart von Bisulfit möglich sein. Diese Annahme wurde durch den Versuch als richtig erwiesen.

Die β-Oxynaphtoesäure wird durch Bisulfit unter Eliminierung der Carboxylgruppe in den β-Naphtolschwefligsäureester übergeführt.[1]) Der Ester kondensiert sich hierauf sofort mit dem β-Naphtylhydrazin zum β-Hydrazonaphtalin, das dann dieselben Umwandlungen, wie oben beschrieben, erleidet. Doch wird außer einer ganz geringen Menge 2,2′-Diamino-1,1′-Dinaphtyl fast nur 1,1′-Dinaphtyl-2,2′-Carbazol-N-sulfonsäure gebildet.

2. 1,2′-Dinaphto-2,1′-Carbazol-N-sulfonsäure.

Analog verlief die Reaktion bei der Kondensation von β-Oxynaphtoesäure mit α-Naphtylhydrazin. Es entsteht in guter Ausbeute die isomere 1,2′-Dinaphto-1′,2-Carbazolsulfonsäure



aus der durch Abspaltung der Sulfongruppe das freie, schon von Japp und Maitland[2]) dargestellte 1,2′-Dinaphto-1′,2-Carbazol erhalten werden kann.

VI. Versuche über die Einwirkung von Sulfit auf Dinaphtole.

Es wurde versucht, die bei der Umkochung der Naphtylhydrazine entstehenden Diaminodinaphtyle auf einem neuen Wege, und zwar durch Einwirkung von Ammonsulfit und Ammoniak auf Dinaphtole[3]) zu erhalten. Der Gedankengang war der, daß in analoger Weise wie bei den einfachen Naphtolen zunächst Schwefligsäureesterbildung und dann Amidierung eintreten würde. So wurde bei Reaktionsfähigkeit einer

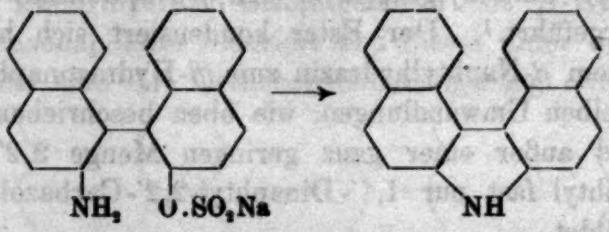
[1]) Bucherer, Ztschr. f. F.- u. Text.-Ch. I, 477 ff.

[2]) C.-Bl. 1901, II, S. 427.

[3]) Inzwischen hat Friedländer mitgeteilt, daß das α-Dinaphtol als Derivat des β-Dinaphtyls anzusehen ist.

Oxygruppe ein Aminooxydinaphtyl, bei Umwandlung beider Oxygruppen ein Diaminodinaphtyl erwartet.

Beim β-Dinaphtol kam noch die Möglichkeit der Entstehung von 1,1'-Dinaphto-2,2'-Carbazol in Betracht, da die Aminogruppe des einen mit der Schwefligsäureestergruppe des anderen Naphtylrestes unter Abspaltung von Bisulfit reagieren konnte:



Die mit dem β-Dinaphtol angestellten Versuche ergaben jedoch das auffallende Resultat, daß überhaupt keine Einwirkung durch Ammonsulfit und Ammoniak stattfand.

Da Phenylhydrazin viel energischer als Ammoniak reagiert, wurde noch eine Kondensation von α- und β-Dinaphtol mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Bisulfit versucht. Doch scheiterten auch hier die Bemühungen an der Reaktionslosigkeit der Dinaphtole.

B. Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von Bisulfit auf Naphtylhydrazine.

a) Verhalten von Bisulfit gegen 1,4-Naphtylhydrazinsulfonsäure.

1. Darstellung der 1,4-Naphtylhydrazinsulfonsäure.

Als Ausgangsmaterial wurde das α- und β-Naphtylhydrazin größtenteils nach den Angaben E. Fischers[1]) gewonnen. Für die Darstellung der 1,4-Naphtylhydrazinsulfonsäure[2]) erwies sich folgende Arbeitsmethode am geeignetsten: 52 g technisches naphthionsaures Natrium (1/5 Mol.) wurden mit 15 g Natriumnitrit (1/5 Mol.) in 250 ccm Wasser gelöst

[1]) Ann. Chem. 232, 237 ff.
[2]) Erdmann, Ann. Chem. 247, 333.

und unter Rühren durch Zugabe von 250 g Eis auf 0° abgekühlt. Ein Teil des naphthionsauren Natriums schied sich dabei wieder feinkristallinisch aus. Unter kräftigem Rühren wurden dann auf einmal 150 ccm konzentrierte Salzsäure zugegeben. Nach 2-stündigem Rühren, wobei die Temperatur auf 0° gehalten wurde, war keine Naphthionsäure mehr nachzuweisen.

Die Prüfung geschah in der Weise, daß in einer Probe durch überschüssiges Natriumacetat die mineralsaure Reaktion weggenommen wurde. Tritt dann nach einiger Zeit keine Farbstoffbildung durch Kombination der entstandenen Diazoverbindung mit etwa noch vorhandener Naphthionsäure ein, so ist alle Naphthionsäure diazotiert, und man kann zur Reduktion schreiten. Bildet sich dagegen noch Azofarbstoff, so rührt man noch einige Zeit, eventuell unter weiterer Zugabe von Nitrit, falls mit Jodkaliumstärkepapier keine salpetrige Säure mehr nachweisbar ist. Die Diazolösung, aus der sich die Diazonaphtalinsulfonsäure zu einem großen Teil ausgeschieden hatte, wurde in eine kalte Lösung von überschüssigem Zinnchlorür (110 g in 50 ccm konzentrierter Salzsäure und 50 ccm Wasser) in dünnem Strahle und unter kräftigem Rühren eingegossen. Hierauf wurde über Nacht stehen gelassen und schließlich auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt.

Die entstandene 1,4-Naphtylhydrazinsulfonsäure wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und darauf mit etwas kaltem Wasser gewaschen. Ausbeute: 44 g = 92% der Theorie. — Zur Reinigung wurde die 1,4-Naphtylhydrazinsulfonsäure mit wenig Wasser angerührt und bei ca. 60° bis zu schwach alkalischer Reaktion konzentrierte Natronlauge zugegeben. Beim Abkühlen schied sich das schwerlösliche Natriumsalz, das mit 4 Mol. Wasser kristallisiert, in schönen Blättchen ab.

2. Umkochung der 1,4-Naphtylhydrazinsulfonsäure.

20 g des Natriumsalzes der 1,4-Naphtylhydrazinsulfonsäure (Mol.-Gew. 332) wurden mit 200 g Bisulfitlösung (36 prozent.) am Rückflußkühler und unter Rühren auf dem Wasserbade erhitzt. Die Naphtylhydrazinsulfonsäure ging langsam in

Lösung. Die Abnahme der Naphtylhydrazinsulfonsäure kann man auf folgende Weise feststellen: Eine Probe wird zur Zerstörung des Sulfits mit Mineralsäure gekocht. Zur sauren Lösung gibt man Phenanthrenchinon und kocht weiter. Solange noch Naphtylhydrazinsulfonsäure vorhanden ist, tritt Kondensation zu einem roten Farbstoff ein.

Eine weitere Probe besteht darin, daß man nach Zerstörung des Sulfits diazotiert und mit R-Salz kuppelt. Aus der Menge des entstehenden Azofarbstoffs (die Hydrazinsulfonsäure geht in saurer Lösung durch Nitrit wieder in Diazonaphtalinsulfonsäure über und kuppelt dann) kann man auf die Menge der 1,4-Naphtylhydrazinsulfonsäure schließen.

Nach 7-stündigem Erhitzen waren mittels dieser Proben nur noch Spuren von Naphtylhydrazinsulfonsäure nachweisbar. Deshalb wurde nach 8 Stunden, als keine weitere Veränderung eingetreten war, das Reaktionsprodukt aufgearbeitet.

Die Lösung zeigte beim Alkalischmachen und Erwärmen Gelbfärbung, wobei sich ein gelber Körper (N) abschied. Diese Reaktion trat aber nicht ein, wenn man vorher mineralsauer erhitzt hatte. Kochte man, nachdem man das Sulfit durch Säure zerstört hatte, alkalisch und dann wieder sauer, so trat von neuem Schwefeldioxyd auf. Es war also Naphtolsulfonsäureschwefligsäureester gebildet worden. Die durch die Zerstörung des Esters entstandene 1,4-Naphtolsulfonsäure ließ sich leicht durch den roten Azofarbstoff, der durch Kombination mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid erhalten wurde, nachweisen.

Um das abgespaltene Hydrazin zu gewinnen, wurde das Umkochungsprodukt mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Dabei färbte sich die Lösung intensiv gelb, und es schied sich eine geringe Menge des gelben Körpers (N) ab, der abfiltriert wurde.

Das Filtrat wurde mit Benzaldehyd versetzt, bis nach kräftigem Umschütteln Benzaldehyd deutlich zu riechen war. Dann wurde einige Stunden lang unter Luftabschluß stehen gelassen. Das in gelblichen Flocken ausgeschiedene Benzalazin zeigte nach dem Lösen in Äther und nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol, aus dem es in schönen Nadeln kristallisiert, den richtigen Schmelzpunkt 93°. Das Filtrat

vom Benzalazin wurde mit konzentrierter Natronlauge stark alkalisch gemacht und bei ca. 70°—80° Luft durchgeleitet, wobei starker Geruch nach Ammoniak auftrat.

Es wurde gefunden, daß die Bildung des 1,4-azonaphtalindisulfonsauren Natriums — denn als solches erwies sich der ausfallende Niederschlag — in stark alkalischer Lösung mit besserer Ausbeute von statten ging, als in schwächerer Lösung. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit konz. Kochsalzlösung ausgewaschen. Ausbeute ca. 6 g. Durch Lösen in Wasser und Wiederaussalzen mit Kochsalz und durch Umkristallisieren aus Wasser wurde der Körper rein erhalten.

I. 0,1058 g Substanz gaben bei 14° und 759 mm 5,2 ccm N.
II. 0,4645 g Substanz gaben 0,1401 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2S_2O_6Na_2$, M = 486:	Gefunden:
N = 5,76	5,77 %
Na = 9,46	9,77 „ .

Das 1,4-azonaphtalindisulfonsaure Natrium wurde mit dem im Handel befindlichen Cuba-Orange verglichen.

Es zeigte auf Wolle gefärbt denselben gelborangen Ton Die Löslichkeit und die reinblaue Färbung, welche es mit konz. Schwefelsäure gab, waren auch die gleichen.

Der zuerst ausgefallene geringe gelbe Niederschlag (N) erwies sich nach seinen Eigenschaften als identisch mit 1,4-azonaphtalindisulfonsaurem Natrium. Das stark alkalische Filtrat vom Azokörper zeigte eine eigentümliche fuchsinrote Färbung. Beim Ansäuern und Kochen des Filtrates schied sich eine ziemliche Menge Schwefel ab. Nach Zerstörung des Sulfites erhielt man durch Kombinieren in essigsaurer Lösung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid reichliche Mengen von p-Nitranilindiazonaphtolsulfonsäure.

Bestimmung der entstehenden Naphtolsulfonsäure.

Um den bei der Umkochung entstehenden Ester bzw. die 1,4-Naphtolsulfonsäure annähernd zu bestimmen, wurden wieder (I) 5 g und (II) 8 g 1,4-naphtylhydrazinsulfonsaures Natrium mittels Bisulfit umgekocht. Beide Ansätze wurden zur Zerstörung des Sulfits und des Esters sauer, alkalisch und wieder

sauer gekocht, acetatisch gemacht und das Hydrazin als Benzalazin entfernt.

I. gab 0,95 g Benzalazin (30,4 % Ausbeute).
II. gab 1,7 g Benzalazin (34 % Ausbeute).

Die essigsauren Lösungen von I und II wurden auf je 500 ccm aufgefüllt und mit Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung titriert.

I. Je 25 ccm verbrauchten:

1. 9,9 ccm und 2. 9,9 ccm $\frac{n}{20,5}$ Diazolösung.

Dies entspricht aufs Ganze berechnet 2,16 g 1,4-Naphtolsulfonsäure oder einer Ausbeute von 64 %.

II. Je 25 ccm verbrauchten:

1. 16,6 ccm und 2. 16,7 ccm $\frac{n}{22}$ Diazolösung.

Dies entspricht, wie oben aufs Ganze berechnet, 1. 3,38 g und 2. 3,4 g Naphtolsulfonsäure oder einer Ausbeute von ca. 63 %.

Spaltung des Benzalazins in Benzaldehyd und Hydrazinsulfat.

5 g durch Umkochung von 1,4-Naphtylhydrazinsulfonsäure usw. erhaltenes Benzalazin wurden mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure gespalten und darauf der Benzaldehyd am absteigenden Kühler mit Wasserdampf abdestilliert. Nachdem kein Benzaldehyd mehr überging, wurde die schwefelsaure Lösung heiß filtriert. Beim Abkühlen des Filtrates schied sich das Hydrazinsulfat in schönen, weißen Kristallen aus, die den richtigen Schmelzp. 254° und auch die übrigen Eigenschaften des Hydrazins (Reduktion von Fehlingscher Lösung usw.) zeigten.

b) Einwirkung von Bisulfit auf α-Naphtylhydrazin.

20 g α-Naphtylhydrazinchlorhydrat wurden mit 200 g Bisulfitlösung (36 prozent.) 24 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Beim Kochen schwimmt zunächst ein Öl auf der Bisulfitlösung, das nach 7 Stunden zu erstarren und heller zu werden beginnt; dabei sublimiert ein weißer Körper in den Kühler. Nach dieser Zeit ist mittels Phenanthrenchinon kein Naphtylhydrazin mehr nachzuweisen. Nach 24 Stunden wurde die Reaktion als beendet angesehen; der gelblichbraune Nieder-

schlag wurde abgesaugt und mit konz. Kochsalzlösung ausgewaschen. Aufgearbeitet wurden (I.) das Sublimat des Kühlers, dann (II.) der Filterrückstand und schließlich (III.) die sulfitische Mutterlauge.

I. Aufarbeitung des Sublimates. Das Sublimat im Kühler zeigte ein gelblich weißes Aussehen und roch kräftig nach Naphtalin. In Alkohol gelöst und mit Wasser vorsichtig gefällt, gab es den Schmelzp. 80° des Naphtalins.

II. Aufarbeitung des Filterrückstandes. Das scharf abgesaugte Produkt wurde in Benzol aufgenommen und mit einem Teil des Benzols das anhaftende Wasser abdestilliert. Dann wurde vom in Benzol Unlöslichen (a) heiß abfiltriert und die Extraktion wiederholt, bis nichts mehr vom Benzol herausgelöst wurde. Der Körper (a) löst sich verhältnismäßig leicht in Wasser, schwerer in Alkohol. Aus der wäßrigen Lösung läßt er sich leicht wieder aussalzen. Er wurde heiß in Wasser gelöst und die Lösung mit Tierkohle gekocht. Aus der heiß filtrierten Lösung schieden sich schwachgelb gefärbte Kristallnadelbüschel aus, die sich an der Luft rötlich und nach längerer Zeit bräunlich färbten. Nach der Analyse erwies sich der Körper als hydrazonaphtalin-N-sulfonsaures Natrium.

I. 0,1547 g Substanz gaben bei 20° und 756 mm 10,2 ccm N.

Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3N_2SNa$, M = 386:	Gefunden:
N = 7,25	7,46 %.

Das hydrazonaphtalinsulfonsaure Natrium gibt beim Erwärmen mit Natronlauge Rotfärbung, die auf Zusatz von Säure wieder verschwindet. Dampft man mit Natronlauge ein, so findet Zerstörung des roten Farbstoffs statt und es entsteht ein wasserunlöslicher brauner Körper, der die Reaktionen des α-Azonaphtalins zeigt. Doch konnte der Körper nicht schmelzpunkt- und analysenrein erhalten werden. Mit verdünnter Säure gibt das Natriumsalz schon in der Kälte Schwefeldioxyd ab; beim Erwärmen scheidet sich dabei das 2, 2'-Dinaphto-1, 1'-Carbazol in weißen Flocken aus. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit bräunlichroter Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure in Olivgrün umschlägt. Durch Umkristallisieren

aus Benzol bekommt man es rein, und es zeigt dann den von Nietzki und Goll[1]), sowie Veseli[2]) angegebenen Schmelzpunkt 216°.

0,1049 g Substanz gaben bei 16° und 750 mm 4,9 ccm N.

Berechnet für $C_{20}H_{13}N$, M = 267:	Gefunden:
N = 5,24	5,34 %.

In die vereinigten benzolischen Extrakte wurde Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Es fiel ein grauer Niederschlag (b). Das Filtrat hiervon wurde konzentriert. Beim Abkühlen der konzentrierten Lösung schieden sich Kristalle ab. Durch mehrmaliges Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin wurde der Körper rein in Blättchen vom Schmelzp. 216° erhalten. Er zeigte alle Eigenschaften des 2,2′-Dinaphto-1,1′-Carbazols. Eine Mischprobe mit dem aus der Hydrazosulfonsäure erhaltenen Carbazol ergab keine Schmelzpunktverschiebung und damit Identität. Der Niederschlag (b) wurde mit stark verdünnter Salzsäure ausgezogen, wobei der größte Teil in Lösung ging. Der geringe schmierige Rückstand enthielt etwas 2,2′-Dinaphto-1,1′-Carbazol. Eine Probe der schwach salzsauren Lösung wurde mit Natriumacetat versetzt und mit p-Nitrodiazobenzolchlorid gekuppelt. Andererseits wurde die diazotierte Base mit R-Salz gekuppelt. In beiden Fällen entstanden Farbstoffe, die sich mit den aus α-Naphtylamin erhältlichen identisch erwiesen. Doch zeigte sich der R-Salz-Farbstoff durch geringe Mengen eines blauen Farbstoffs verunreinigt, der sich im Auslauf auf Fließpapier feststellen ließ.

Da in dem blauen Farbstoff ein Naphtidinfarbstoff vermutet wurde, so wurde versucht, das Naphtidin als schwerlösliches[3]) Naphtidinsulfat abzuscheiden und es als solches vom α-Naphtylamin zu trennen. Zu diesem Zwecke wurde die salzsaure Lösung auf ca. $1^1/_2$ Liter Wasser verdünnt, mit der hinreichenden Menge Schwefelsäure versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Es schied sich eine geringe Menge eines dunkelgefärbten Niederschlages ab, der abfiltriert und mit etwas schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen wurde.

[1]) Nietzki u. Goll, Ber. 18, 3259.
[2]) Veseli, Ber. 38, 136—137.
[3]) Nietzki u. Goll, Ber. 18, 3259.

Die durch Ammoniak freigemachte Base zeigte noch Anwesenheit von α-Naphtylamin, so daß die Trennung wiederholt wurde.

Die Base war bei der zweiten Fällung frei von α-Naphtylamin. Durch Umkristallisieren aus Alkohol und Behandeln mit Tierkohle bekommt man das Naphtidin in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 198°, wie ihn Nietzki und Goll[1]) angegeben haben. Das Naphtidin gibt ähnliche Disazofarbstoffe wie das Benzidin. Diese zeigen substantive Eigenschaften, wenn auch nicht in so hohem Grade, wie die Benzidinfarbstoffe.

Die vereinigten Filtrate vom Naphtidinsulfat wurden alkalisch gemacht, wobei das α-Naphtylamin ölig ausfiel. Das Öl wurde in Benzol aufgenommen und die Lösung mit Tierkohle gekocht. Nach dem Filtrieren kristallisierte beim Abkühlen das α-Naphtylamin in weißen Nadeln vom richtigen Schmelzp. 50° aus. Eine noch zur Sicherheit mit α-Naphtylamin angestellte Mischprobe zeigte keine Schmelzpunktsdifferenz.

III. Aufarbeitung der sulfitischen Mutterlauge. Die sulfitische Mutterlauge wurde bis zur Reaktion auf Kongopapier mit Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt, bis alle schweflige Säure vertrieben war. Vom abgeschiedenen Schwefel wurde abfiltriert.

Kochte man eine Probe alkalisch und wieder sauer, so wurde von neuem schweflige Säure entwickelt. Beim Sauerkochen war der Geruch von Naphtol deutlich zu bemerken. Auch gab die Probe in acetatischer Lösung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid kombiniert einen roten Farbstoff, der mit Natronlauge nach Blau umschlug. Zum Vergleich wurde aus p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und α-Naphtol der Azofarbstoff dargestellt. Das p-Nitrobenzolazonaphtol zeigte dieselben Farbentöne und Reaktionen. Es war also in der Tat der Schwefligsäureester des α-Naphtols gebildet worden. Um das Hydrazin zu gewinnen, wurde die gesamte saure Lösung mit Natriumacetat versetzt, bis die mineralsaure Reaktion verschwunden war. Dann wurde unter Schütteln Benzaldehyd zugegeben, bis dieser durch den Geruch wahrnehmbar war. Nach kurzem

[1]) Nietzki u. Goll, a. a. O.

Erwärmen auf dem Wasserbade wurde einige Stunden lang stehen gelassen, wobei das Benzalazin sich in Flocken abschied. Aus Alkohol kristallisierte es in den bekannten Nadeln vom Schmelzp. 93°.

c) Verhalten von Bisulfit gegen 2,6-Naphtylhydrazinsulfonsäure.

Darstellung der 2,6-Naphtylhydrazinsulfonsäure.

60 g technische Brönnersäure ($^1/_5$ Mol.) wurden in 2 Liter Wasser gelöst und mit Natronlauge neutralisiert. Nach dem Filtrieren wurden 15 g Natriumnitrit ($^1/_5$ Mol.), in wenig Wasser gelöst, der Lösung zugegeben. Dann wurde stark abgekühlt. Dabei schied sich ein Teil des 2,6-naphtylaminsulfonsauren Natriums fein verteilt aus. Nach weiterer Zugabe von ca. 100 g Eis und unter kräftigem Rühren wurden auf einmal 100 ccm konz. Salzsäure eingegossen. Hierauf wurde so lange gerührt, bis eine Probe, acetatisch gemacht, keine Farbstoffbildung mehr zeigte. Nach zwei Stunden war auf diese Weise keine Brönnersäure mehr nachweisbar. Unter Kühlung und unter starkem Rühren wurde nun die Diazonaphtalinsulfonsäure in eine Lösung von 100 g Zinnchlorür in 100 ccm konz. Salzsäure in dünnem Strahle einlaufen gelassen. Nach dem Stehen über Nacht wurde noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und dann mit kaltem Wasser ausgewaschen. Ausbeute 35 g. Zur Reinigung wurde die 2,6-Naphtylhydrazinsulfonsäure mit Wasser anberührt und konz. Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zugegeben. Das Natronsalz kristallisiert in schönen sechsseitigen Blättchen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Aus der Mutterlauge kann man noch den Rest an 2,6-Naphtylhydrazinsulfonsäure durch Ausfällen mit Säure gewinnen.

Das Natriumsalz kristallisiert mit einem Molekül Wasser.

I. 0,5623 g Substanz verloren 0,0351 g H_2O.
II. 0,4882 g Substanz verloren 0,0309 g H_2O.
III. 0,1020 g Substanz gaben bei 15° und 756 mm 8,9 ccm N.

Berechnet für $C_{10}H_9N_2SO_3Na.1H_2O$, M = 278:		Gefunden: I.	II.	III.
H_2O =	6,47	6,24	6,33	— %
N =	10,07	—	—	10,11 „.

IV. 0,4573 g Substanz gaben 0,1243 g Na_2SO_4.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{10}H_9N_2SO_3Na$ (wasserfrei):	
Na = 8,82	8.80 %.

Durch Ausfällen mit Säure aus der Lösung des Natriumsalzes erhält man die freie 1,4-Naphtylhydrazinsulfonsäure in mikroskopisch prismatischen Kristallen.

0,1553 g Substanz gaben bei 11° und 740 mm 13,8 ccm N.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{10}H_{10}N_2SO_3$, M = 238:	
N = 11,76	11,77 %.

Umkochung der 2,6-Naphtylhydrazinsulfonsäure.

70 g einer Paste von 2,6-Naphtylhydrazinsulfonsäure, die 7 g der Säure enthielt, wurden mit 100 g Bisulfit (36 prozent.) am Rückflußkühler erhitzt. Nach 12stündigem Kochen war alles in Lösung gegangen und Naphtylhydrazinsulfonsäure mittels Phenanthrenchinon nicht mehr nachweisbar. Das Reaktionsprodukt wurde zur Zerstörung des Sulfites mit Salzsäure angesäuert (Kongopapier!) und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis kein Schwefeldioxyd mehr wahrnehmbar war.

Nach dem Sauerkochen wurde eine kleine Probe alkalisch und wieder sauer gekocht. Dabei zeigte sich wieder eine geringe Menge schwefliger Säure. Es war also etwas 2,6-Naphtolsulfonsäureschwefligsäureester gebildet worden. Die gesamte salzsaure Lösung wurde mit Natriumacetat versetzt, bis mit Kongopapier keine mineralsaure Reaktion mehr nachzuweisen war. Darauf wurde Benzaldehyd zugegeben, bis dieser deutlich zu riechen war. Nach einigem Stehen hatten sich 0,8 g Benzalazin abgeschieden. Durch Umkristallisieren aus Äther und Alkohol wurde es rein erhalten. Schmelzp. 93°. Die acetatische Lösung wurde wieder sauer gemacht und der überschüssige Benzaldehyd mit Wasserdämpfen vertrieben.

Eine kleine Probe wurde dann diazotiert und mit Schäffersäure gekuppelt. Dabei bildete sich ein violetter Farbstoff, dem wahrscheinlich die 2,2'-Diamino-1,1'-Dinaphtyl-6,6'-Disulfonsäure zugrunde liegt. Der Farbstoff ist blaustichiger und stabiler gegen Natronlauge, als der aus 2,6-Naphtylaminsulfonsäure und Schäffersalz.

Da die Mutterlauge beim Alkalisieren kräftig Ammoniak entwickelte, so schien sich hier die 1, 1′-Dinaphto-2, 2′-Carbazol-6, 6′-Disulfonsäure gebildet zu haben.

Eine ungefähre Bestimmung des Ammoniaks — die ganze, schwach saure Lösung wurde alkalisch gemacht und das Ammoniak in 30 ccm n-Schwefelsäure aufgefangen — ergab 10,6 ccm norm. NH_3 = 0,1484 g NH_3. Da 2 Mol. 2,6-Naphtylhydrazinsulfonsäure 1 Mol. Carbazol unter Entstehung von 1 Mol. NH_3 bilden, so entsprächen 0,1484 g NH_3 der Bildung von ca. 72 % Carbazol.

d) Einwirkung von Bisulfit auf β-Naphtylhydrazin.

20 g salzsaures β-Naphtylhydrazin wurden mit 200 g Bisulfit (36 prozent.) am Rückflußkühler erhitzt. Es erfolgte zunächst beim Kochen Gelbfärbung und Öligwerden des suspendierten β-Naphtylhydrazins. Nach achtstündigem Kochen begann das Öl zu erstarren und das feste Produkt weiß zu werden. Auch war mittels Phenanthrenchinon kein Naphtylhydrazin mehr nachzuweisen. Nach 22-stündigem Kochen wurde, da sich keine Veränderung mehr zeigte, der gelblichweiße, kristallinische Niederschlag abgesaugt. Er wurde in der Reibschale mit Kochsalzlösung verrieben, wiederum abgesaugt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt. Das Sublimat gab sich schon wie bei der Umkochung des α-Naphtylhydrazins durch seinen Geruch als Naphtalin zu erkennen. Aus Alkohol umkristallisiert zeigte es den Schmelzpunkt 80° des Naphtalins.

Aufarbeitung des Niederschlages.

Beim Lösen des Filterrückstandes in heißem Wasser hinterblieb ein geringer bräunlichgelber Rückstand (a), während aus dem Filtrate beim Abkühlen das 1, 1′-Dinaphto-2, 2′-carbazol-N-sulfonsaure Natrium in Büscheln von feinen Nädelchen auskristallisierte. Aus der Mutterlauge hiervon ließ sich noch der Rest aussalzen. Die Rohausbeute betrug ca. 6,5 g = ca. 35 % der Theorie.

Durch Umkristallisieren aus Wasser oder wässerigem Alkohol erhält man es rein.

I. 0,4620 g gaben 0,0853 g Na_2SO_4.
II. 0,3972 g gaben 0,0713 g Na_2SO_4.
III. 0,1521 g gaben 0,0938 g $BaSO_4$.

IV. 0,2643 g gaben 0,1597 g $BaSO_4$.
V. 0,1749 g gaben bei 12° und 743 mm 5,6 ccm N.

Berechnet für $C_{20}H_{13}NSO_3Na$, M = 369:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	
Na = 6,23	5,98	5,81	—	—	—	%
S = 8,67	—	—	8,48	8,28	—	„
N = 3,79	—	—	—	—	3,71	„.

Der in Wasser unlösliche Rückstand (a) wurde in Benzol gelöst und in die Lösung Chlorwasserstoffgas geleitet. Der gebildete bräunliche Niederschlag (b) wurde abgesaugt und mit Benzol ausgewaschen. Das Filtrat und das Waschwasser wurden vereinigt und durch Abdestillieren eines Teiles des Benzols konzentriert. Beim Abkühlen schied sich eine braune Schmiere ab, aus der nur mit vieler Mühe durch Umkristallisieren aus Benzol und fraktioniertes Fällen mit Ligroin reines 1,1′-Dinaphto-2,2′-Carbazol vom Schmelzpunkt 155° erhalten werden konnte.

Schon dieses geringe Kristallisationsvermögen im verunreinigten Zustande sprach für die Identität des Körpers mit dem 1,1′-Dinaphto-2,2′-Carbazol, von dem Walder[1]), der es zuerst darstellte, behauptet hat, daß es sich nicht durch einfaches Umkristallisieren aus einem Lösungsmittel rein erhalten lasse. Es hat auch sonst alle Eigenschaften des 1,1′-Dinaphto-2,2′-Carbazols, das weiterhin von Meisenheimer und Witte[2]) sowie von Japp und Maitland[3]) beschrieben worden ist. Besonders charakteristisch ist die Lösung in konz. Schwefelsäure, von der es mit blutroter Färbung aufgenommen wird. Eine Mischprobe mit dem später auf anderem Wege dargestellten und analysierten 1,1′-Dinaphto-2,2′-Carbazol zeigte ebenfalls Identität.

Das Produkt (b), welches seiner Entstehung nach das salzsaure Salz eines Amins sein mußte, wurde in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen. Es hinterblieb ein geringer, schmieriger Rückstand, der mit Schwefelsäure eine blutrote Färbung gab und zum größten Teil aus dem vorher beschriebenen Carbazol zu bestehen schien. Die salzsaure Lösung

---

[1]) Walder, Ber. 15, 2173.
[2]) Meisenheimer u. Witte, Ber. 36, 4153.
[3]) Japp u. Maitland, C.-Bl. 1901, II, S. 427.

wurde mit Natronlauge neutralisiert. Dabei schied sich das 2,2′-Diamino-1,1′-Dinaphtyl in weißen Flocken ab. Aus Alkohol oder aus Benzol und Ligroin umkristallisiert, schmolz es bei 189°. Da Witte und Meisenheimer den Schmelzp. 191° angeben, so wurde das 2,2′-Diamino-1,1′-Dinaphtyl zum Vergleich aus β-Azonaphtalin, das nach dem D. R. P. 78225 gewonnen wurde, durch Reduktion in Eisessiglösung hergestellt. Dabei entstand als Nebenprodukt in ganz geringer Menge 1,1′-Dinaphto-2,2′-Carbazol. Als Schmelzpunkt des 2,2′-Diamino-1,1′-Dinaphtyls wurde auch hier 189° gefunden. Die Schmelzpunktsbestimmung einer Mischprobe beider Substanzen sprach ebenfalls für deren Identität.

Beide Diaminokörper geben, diazotiert und mit R-Salz gekuppelt, denselben roten, schwerlöslichen Farbstoff, der sehr dem Azokörper aus β-Naphtylamin und R-Salz gleicht; doch unterscheidet er sich von diesem dadurch, daß er mit Natronlauge violettstichig wird.

Zur Sicherheit wurde noch eine Stickstoffbestimmung ausgeführt. 0,1344 g Substanz gaben bei 21° und 744 mm 12,2 ccm N.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2$, M = 284:	Gefunden:
N = 9,86	10,05 %.

Aufarbeitung der sulfitischen Mutterlauge.

Die mit dem Waschwasser vereinigte sulfithaltige Mutterlauge wurde mineralsauer gemacht (Kongopapier!) und auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis keine schweflige Säure mehr zu riechen war. Alsdann gab eine Probe, alkalisch und wieder sauer gekocht, keine schweflige Säure mehr. Es war also kein Schwefligsäureester gebildet worden. — Die Probe wurde darauf acetatisch gemacht und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zugegeben. Es entstand keine Farbstoffbildung; β-Naphtol war also nicht entstanden. Der geringe Niederschlag, welcher sich beim Sauerkochen der Sulfitmutterlauge abgeschieden hatte und der zum größten Teile aus Schwefel bestand, wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Natronlauge fast neutralisiert und der Rest der Mineralsäure mit Natriumacetat weggenommen. — Durch Zugabe von Benzaldehyd wurde das Hydrazin in der üblichen Weise als Benzalazin abgeschieden. Ausbeute 1,6 g = 8% der Theorie.

Zur Bestimmung des Ammoniaks, das bei der Entstehung des Carbazols und der Carbazol-N-Sulfonsäure gebildet wird, wurde das Filtrat vom Benzalazin konzentriert und mit den Wasserdämpfen der überschüssige Benzaldehyd entfernt. Darauf wurde mit Natronlauge das Ammoniak frei gemacht und in n-Schwefelsäure aufgefangen. Verbraucht wurden 20,3 ccm n-Schwefelsäure = 0,3451 g Ammoniak. Dies entspräche einer Bildung von Carbazol bzw. Carbazolsulfonsäure von ca. 40% der Theorie.

Abspaltung der Sulfongruppe aus der Carbazolsulfonsäure.

Gegen verdünnte Säuren ist die 1,1'-Dinaphto-2,2'-Carbazol-N-Sulfonsäure ziemlich beständig. Beim Kochen mit mäßig verdünnter Salzsäure jedoch schied sich das 1,1'-Dinaphto-2,2'-Carbazol ölförmig ab. Dabei war Schwefeldioxyd zu bemerken. Durch Umkristallisieren aus Benzol und Fällen mit Ligroin wurde reines Carbazol vom Schmelzp. 155° erhalten.[1]) Über die Einwirkung von Natronlauge auf die Sulfaminsäure s. S. 414.

Analyse des Carbazols.

0,1491 g gaben bei 19° und 759 mm 6,8 ccm N.

Berechnet für $C_{20}H_{13}N$, M = 267:	Gefunden:
N = 5,24	5,23%.

II. Verhalten von Bisulfit gegen Hydrazin und Phenylhydrazin.

a) Hydrazin und Bisulfit.

5 g Hydrazinsulfat wurden mit 50 g Bisulfitlösung (36-prozent.) 13 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Beim Abkühlen und Stehenlassen kristallisierte Natriumsulfat aus. — Das Filtrat vom Natriumsulfat wurde sauer gekocht. Dabei schied sich in großer Menge Schwefel (0,5 g) ab. Das Filtrat vom Schwefel wurde bis zum Verschwinden der mineralsauren Reaktion mit Natriumacetat und darauf mit Benzaldehyd ver-

[1]) Vgl. Walder, Ber. 15, 2173, sowie Witte u. Meisenheimer, Ber. 36, 4153.

setzt. Durch geringes Erwärmen, Schütteln und Stehenlassen schied sich alles Benzalazin ab. Die Ausbeute betrug 2,3 g = ca. 29 %; d. h. es waren anscheinend ca. 71 % des Hydrazins zur Reduktion des Bisulfits verbraucht worden. Bei einem zweiten Versuch, der mit 8 g Hydrazinsulfat angesetzt wurde, zeigte es sich, daß nach 30-stündigem Kochen nur noch 1,8 g Benzalazin gewonnen werden konnten. Es waren also 86 % des Hydrazins umgewandelt worden.

b) Phenylhydrazin und Bisulfit.

20 g Phenylhydrazin wurden mit 200 g Bisulfitlösung (36 prozent.) 20 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Mit der Zeit kann man eine stete Abnahme desselben bemerken. Schließlich sieht man nur noch einige Öltröpfchen, die nicht mehr abnehmen. Die ganz geringe Menge dieses Öles wurde mit Wasserdampf überdestilliert. Das Öl besaß den unangenehmen Geruch des Thiophenols. Doch war seine Menge so gering, daß von einer Reinigung und Identifizierung zunächst abgesehen wurde. Die Entstehung von Thiophenol aus Phenylhydrazin ist nicht unwahrscheinlich, da Michaelis und Ruhl[1]) durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phenylhydrazin das Oxydationsprodukt des Thiophenols, nämlich das Phenyldisulfid, erhalten haben. Die vom Öl befreite Lösung wurde filtriert. Beim Abkühlen und längeren Stehen schieden sich schöne weiße Kristalle ab, die abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen wurden. Rohausbeute 22 g. Durch Umkristallisieren aus Wasser, wobei ziemliche Verluste eintraten, wurde das Natrinmsalz der Phenylhydrazin-N Sulfonsäure mit 1 Mol. H_2O in weißen Blättchen erhalten.

I. 0,3955 g Substanz verloren 0,0310 g H_2O.
II. 0,4465 g Substanz verloren 0,0344 g H_2O.
III. 0,1194 g Substanz (wasserfrei) gaben bei 20° und 759 mm 14,2 ccm N.
IV. 0,2450 g Substanz gaben 0,0823 g Na_2SO_4.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_6H_7N_2SO_3Na.H_2O$, M = 228:	I.	II.
H_2O = 7,89	7,84	7,74 %.

[1]) Michaelis u. Ruhl, Ber. 23, 475.

Berechnet für $C_6H_7N_2SO_3Na$, M = 210:	Gefunden: III.	IV.
N = 13,33	13,52	— %
Na = 10,95	—	10,88 „.

Salzt man das Na-Salz aus der Lösung mit Chlorkalium aus, so erhält man das schon von Römer[1]) und Fischer[2]) beschriebene, schwer lösliche Kaliumsalz. Es kristallisiert in Blättchen mit 1 Mol. Kristallwasser. Beim Kochen mit Salzsäure wird die Sulfongruppe als Schwefelsäure abgespalten, die quantitativ bestimmt wurde.

I. 0,7273 g gaben 0,0522 g H_2O ab.
II. 0,1815 g gaben bei 15° und 752 mm 18,4 ccm N.
III. 0,1841 g gaben 0,1706 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_7N_2SO_3K$, H_2O, M = 244:	Gefunden:
H_2O = 7,38	7,26 %
N = 11,48	11,68 „
S = 13,11	12,75 „.

Die Sulfongruppe sitzt in dieser Phenylhydrazin-N-Sulfonsäure an dem β-Stickstoffatom. Dies gibt sich dadurch zu erkennen, daß sie mit Benzaldehyd kein Phenylhydrazon gibt.

Eine interessante Beobachtung war, daß phenylhydrazin-N-sulfonsaures Natrium, mit einem Phenol (z. B. R.-Salz) in sodaalkalischer Lösung dem Lichte ausgesetzt, den gewöhnlichen Azofarbstoff (z. B. Anilindiazo-β-Naphtol-3,6-Disulfonsäure) gibt, während im Dunkeln keine Kombination eintritt. Am schnellsten verläuft die Farbstoffbildung, wenn man das Lösungsgemisch auf Papier gießt und trocknet. Wie dann gefunden wurde, findet ohne Alkali ebenfalls, wenn auch bedeutend langsamer, Kupplung zum Azofarbstoff statt. Diese Reaktion wurde unabhängig von der Entdeckung Feers[3]) aufgefunden, der Mischungen von diazo-N-sulfonsauren Salzen mit Phenolen in alkalischer Lösung dem Lichte aussetzte und auf diese Weise die betreffenden Azofarbstoffe erhielt. Vermutlich tritt der von Feer beobachtete Vorgang bei dem phenylhydrazin-N-sulfonsauren Natrium — indem dieses eine Oxydation zum

[1]) Römer, Z. Chem. 1871, S. 181.
[2]) Fischer, Ber. 16, 29, 76 u. Ann. Chem. 190, 67.
[3]) Feer, D. R. P. 53455.

diazosulfonsauren Salz erleidet — in zweiter Phase ein. Doch war der direkte Beweis, daß die Phenylhydrazin-N-Sulfonsäure in alkalischer Lösung unter dem Einfluß des Lichtes in eine kombinationsfähige Diazoverbindung übergeht, nicht zu erbringen; demnach scheint bei der Belichtung, um eine Farbstoffbildung zu erzielen, die Anwesenheit des Phenols, d. h. sofortige Kupplung erforderlich.

Einwirkung von Bisulfit auf Benzalazin.

Die Beobachtung, daß es nicht möglich ist, aus einer Hydrazinbisulfitlösung mittels Benzaldehyd das Hydrazin vollständig als Benzalazin zu gewinnen, regte die Frage an, wie sich Bisulfit zu Benzalazin verhalten würde. Der Versuch ergab, daß eine kochende Bisulfitlösung eine geringe hydrolytische Spaltung des Benzalazins in Benzaldehyd und Hydrazin bzw. Monobenzylidenhydrazin, $C_6H_5.CH=N-NH_2$, bewirkt.

1 g Benzalazin wurde mit 10 g Bisulfit und ca. 5—10 ccm Wasser am Rückflußkühler erhitzt. Nach 24-stündigem Kochen war der größte Teil (0,7 g) noch unverändert. Beim Sauerkochen des Filtrates vom Benzalazin schied sich, unter Auftreten des eigentümlichen Geruchs der Benzoesäure, ein geringer Niederschlag ab, der seinem Schmelzp. 120° und seinem übrigen Verhalten nach Benzoesäure war. Es mußte also eine Spaltung des Benzalazins in Benzaldehyd und Hydrazin bzw. Mono-Benzylidenhydrazin, $C_6H_5.CH=N-NH_2$, eingetreten sein, wobei sich der Benzaldehyd zu Benzoesäure oxydiert hatte. Wenn dies der Fall war, so sollte Hydrazin in der Mutterlauge nachzuweisen sein. Deshalb wurde, nachdem von der Benzoesäure filtriert worden war, das Filtrat acetatisch gemacht und Benzaldehyd zugegeben. Der gebildete sehr geringe Niederschlag wurde nach dem Trocknen aus Äther umkristallisiert. Die gelben Nädelchen, die denen des Benzalazins glichen, schmolzen bei 88°. Eine Mischprobe mit Benzalazin (Schmelzp. 93°) ergab einen Schmelzp. von 89°—90°. Es war also in der Tat Hydrazin gebildet worden.

III. Versuch einer Umkochung von 1,4- und 2,6-Naphtylhydrazinsulfonsäure in Gegenwart von Benzaldehyd.

1) 1-Naphtylbenzylidenhydrazon-4-sulfonsäure.

4 g 1,4-Naphtylhydrazinsulfonsäure wurden mit 60 g Bisulfit (36 prozent.) und 4 g Benzaldehyd am Rückflußkühler erhitzt. Es schied sich bald ein gelber kristallinischer Körper ab, der bei weiterem Kochen nicht verändert wurde. Der gelbe Niederschlag wurde daher nach 12-stündigem Kochen

abgesaugt und mit konzentrierter Kochsalzlösung ausgewaschen. Durch Lösen, Aussalzen und Umkristallisieren aus Wasser wurde der Körper rein erhalten. Er enthält Kristallwasser und erwies sich nach dem Trocknen bei 100° als das Benzylidenhydrazon des 1, 4-naphtylhydrazinsulfonsauren Natriums.

0,1869 g Substanz gaben 0,0390 g Na_2SO_4.
0,1033 g Substanz gaben bei 18° und 739 mm 7,7 ccm N.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_3N_2SNa$, M = 348:	Gefunden:
Na = 6,61	6,75 %
N = 8,05	8,31 „ .

Das benzylidennaphtylhydrazonsulfonsaure Natrium kristallisiert aus Wasser in gelblichweißen glänzenden Blättchen. Salzt man das Hydrazon in der Kälte aus, so erhält man ebenfalls fast weiße Blättchen, während in der Siedehitze ein gelbes Produkt ausfällt. Aus Alkohol fällt beim Versetzen mit Äther das gelbe Hydrazon. Das weiße Hydrazon wird beim längeren Aufbewahren oder auch in Berührung mit Äther, Chloroform oder Aceton gelb. Beim Kochen mit Säuren entweicht Benzaldehyd und man erhält wieder Naphtylhydrazinsulfonsäure, die durch die Farbstoffbildung bei der Kondensation mit Phenanthrenchinon oder beim Diazotieren und Kombinieren mit R-Salz als solche erkannt wurde.

2) 2-Naphtylbenzylidenhydrazon-6-sulfonsäure.

5 g 2, 6-Naphtylhydrazinsulfonsäure wurden mit 60 g Bisulfit (36prozent.) und 5 g Benzaldehyd am Rückflußkühler gekocht. Es schied sich ein gelber Niederschlag ab, der auch nach längerem Kochen unverändert blieb. Er wurde nach 10-stündigem Erhitzen abgesaugt. Durch Lösen und Ausfällen mit Kochsalz und Umkristallisieren aus Wasser wurde der Körper in fast weißen Blättchen erhalten. In der Siedehitze wird auch hier durch Kochsalz ein gelberes Produkt ausgesalzen. Doch ist der Farbenunterschied nicht so deutlich wie beim Hydrazon der 1, 4-Naphtylhydrazinsulfonsäure. Daß hier ebenfalls nur ein Benzylidenhydrazon vorlag, zeigte sich beim Kochen mit Salzsäure. Es wurde Benzaldehyd abgespalten und es entstand wieder 2, 6-Naphtylhydrazinsulfonsäure, wie die Farbstoffbildung beim Kondensieren mit

Phenanthrenchinon und beim Diazotieren und Kombinieren mit R-Salz ergab.

IV. Einwirkung von Bisulfit auf Dinaphtylharnstoffe.

1. Darstellung der 1,4-Dinaphtylharnstoffdisulfonsäure.

26 g technische Naphthionsäure ($^1/_{10}$ Mol.) wurden in 275 ccm Wassers gelöst und mit 27,5 g Soda (= $^1/_4$ Mol.) versetzt. Darauf wurde langsam Phosgen eingeleitet. Nach ca. zwei Stunden kombinierte eine Probe immer noch mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Da diese Farbstoffbildung auch bei weiterem Einleiten von Phosgen nicht verschwand, wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Der reichlich abgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt und mit konz. Kochsalzlösung ausgewaschen. Im Filtrat, das mit der Waschflüssigkeit vereinigt und auf 250 ccm aufgefüllt wurde, ließ sich durch Titration in schwach essigsaurer Lösung die noch vorhandene Naphthionsäure bestimmen. Auf 10 ccm der Lösung wurden 2,4 ccm einer n/23-Diazolösung verbraucht. Dies entspricht, auf das Ganze berechnet, 2,6 % unveränderter Naphthionsäure.

Eine Probe des abgesaugten Niederschlags gab beim Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz eine geringe Menge eines roten, gegen Säure und Alkali unbeständigen Farbstoffs. Ebenso erhielt man beim Kombinieren mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid einen roten Farbstoff, der sich gleichfalls unbeständig gegen Säuren zeigte. Durch wiederholtes Lösen dss Niederschlages in Wasser und Wiederaussalzen sowie öfteres Umkristallisieren aus Wasser wurde das Natriumsalz der 1,4-Dinaphtylharnstoffdisulfonsäure rein erhalten. Nach dem Trocknen bei 100° wurde es analysiert.

I. 0,2870 g Substanz gaben 0,0791 g Na_2SO_4.
II. 0,1607 g Substanz gaban 0,1482 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{14}N_2O_7S_2Na_2$, M = 516:	Gefunden:
Na = 8,91	8,92 %
S = 12,4	12,68 „ .

Das Natriumsalz ist verhältnismäßig schwer löslich in Wasser, während die freie Säure leichter löslich ist. In der Kälte ist der Harnstoff beständig gegen verdünnte Säuren. Dagegen scheidet sich beim Kochen Naphthionsäure ab.

2. Umkochung der Dinaphtylharnstoffdisulfonsäure mittels Bisulfit.

3 g des Harnstoffs wurden mit 30 g Bisulfit auf dem Wasserbad erhitzt. Zum Vergleich wurde die gleiche Menge Naphthionsäure ebenso behandelt. Nach achtstündigem Erhitzen wurde von beiden Versuchen je eine Probe sauer, alkalisch und wieder sauer gekocht. Während die von der Naphthionsäure herrührende Probe beim zweiten Sauerkochen wieder kräftig schweflige Säure entwickelte, gab die Probe von dem Versuch mit dem Harnstoff kein Schwefeldioxyd. Eine zweite Probe von der Naphthionsäure, die sauer mit Nitrit versetzt und in sodaalkalische R-Salzlösung gegossen wurde, ergab — da nur eine minimale Farbstoffbildung eintrat — daß die Naphthionsäure vollständig umgekocht war. Demgegenüber erwies sich die Dinaphtylharnstoffdisulfonsäure als unverändert. Sie wurde nunmehr am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. Nach vierstündigem Kochen wurde wieder eine Probe zur Zerstörung des Bisulfits sauer gekocht. Beim nachfolgenden Kochen mit Natronlauge war kräftig Ammoniak zu riechen. Hierauf wurde zum zweiten Male sauer gekocht, wobei wieder schweflige Säure auftrat. Nachdem alles Schwefeldioxyd durch Kochen vertrieben, wurde acetatisch gemacht und mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Es entstand der Azofarbstoff der 1, 4-Naphtolsulfonsäure.

Nach 14-stündigem Kochen waren nur noch Spuren von Naphthionsäure durch Diazotieren und Kombinieren mit R-Salz nachzuweisen. Da diese auch nach weiterem zweistündigem Kochen nicht verschwanden, wurde das Ganze sauer, alkalisch und wieder sauer gekocht, bis alles Sulfit und aller Ester zerstört war. Dann wurde die Lösung auf 100 ccm eingestellt und 10 ccm mit einer n/26-p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung titriert. Verbraucht wurden 17,9 ccm. Auf das Ganze berechnet, entspricht das einer Menge von ca. 1,6 g oder ca. 62 % der zu erwartenden Naphtolsulfonsäure. Wenn man von den Fehlern, die durch Probenahme entstehen, absieht, so muß man annehmen, daß die Umkochung mit Bisulfit zu einem kleinen Teile in einer noch unbekannten Richtung verläuft.

1. Synthese der 1,1'-Dinaphtylcarbohydrazid-4,4'-disulfonsäure.

20 g naphtylhydrazinsulfonsaures Natrium (= 16 g wasserfreies Salz) wurden in 200 ccm Wasser gelöst. In diese Lösung wurde nach Zugabe von 16 g Soda langsam Phosgen eingeleitet. Um den Fortgang und das Ende der Reaktion zu erkennen, wurde folgendermaßen verfahren: Eine kleine Probe der sodaalkalischen Lösung wird angesäuert, mit wenig Nitrit versetzt und darauf in sodaalkalische R-Salzlösung gegossen. Dabei entsteht nebenher ein violetter Farbstoff, der den etwa vorhandenen Azofarbstoff der Naphthionsäure verdeckt. Um diesen nachzuweisen, muß man ansäuern; denn der aus dem Diaminoharnstoff entstehende Farbstoff verschwindet auf Zusatz von Säure. Nach ca. 3 Stunden konnten mittels dieser Probe nur noch Spuren von Naphtylhydrazinsulfonsäure nachgewiesen werden. Da diese bei weiterem Einleiten von Phosgen nicht verschwanden, wurde der Versuch aufgearbeitet. Die Lösung war gerade schwach sauer geworden und wurde mit Natriumacetat bis zum Verschwinden der mineralsauren Reaktion versetzt. Hierauf wurde mit Kochsalz ausgesalzen. Der Diaminoharnstoff fällt nur unvollständig aus. Die Rohausbeute betrug ca. 8 g. — Zur Reindarstellung wurde das Carbohydrazid in der gerade zur Lösung nötigen Menge Wasser aufgenommen und durch Zusatz des gleichen Volumens Alkohol gefällt. Man erhält schwach rosa gefärbte mikroskopische Blättchen.

I. 0,1225 g Substanz gaben bei 24° und 756 mm 11,1 ccm N.
II. 0,1128 g Substanz gaben bei 20° und 747 mm 10,2 ccm N.
III. 0,4114 g Substanz gaben 0,1053 g Na_2SO_4.
IV. 0,1455 g Substanz gaben 0,1263 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_7N_4S_2Na_2$, M = 546:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
N	= 10,25	10,05	10,16	—	— %
Na	= 8,42	—	—	8,29	— „
S	= 11,72	—	—	—	11,89 „.

Die 1,1-Dinaphtylcarbohydrazid-4,4'-disulfonsäure gibt, wie schon erwähnt, mit Alkalien einen violetten Farbstoff. Reduziert man diesen in alkalischer Lösung mit Zinkstaub und filtriert vom Zink, so erhält man zunächst eine farblose Lösung, die sich aber bald wieder violett färbt. Die freie Dinaphtyl-

carbohydraziddisulfonsäure ist noch leichter löslich als das Natriumsalz.

Versuch einer Umkochung der 1,1'-Dinaphtylcarbohydrazid-4,4'-disulfonsäure.

1 g Disulfonsäure wurde mit 15 g Bisulfit (36-prozent.) und 10 ccm Wasser am Rückflußkühler erhitzt. Ein Teil des Carbohydrazids löste sich beim Erwärmen im Bisulfit. Doch war auch nach tagelangem Kochen keine sichtbare Veränderung eingetreten. Der nach dem Erkalten abgesaugte Niederschlag erwies sich nur als das unveränderte Ausgangsmaterial. In der Mutterlauge wurde das Sulfit durch Kochen mit Salzsäure zerstört. Eine Probe der mineralsauren Lösung wurde acetatisch gemacht und mit einigen Tropfen p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid versetzt. Die geringe Bildung eines roten Farbstoffes zeigte beim Vergleiche, daß Spuren von Naphtolsulfonsäure vorhanden waren. Dagegen war weder Schwefligsäureester, noch Hydrazin zu bemerken.

V. Untersuchungen über die Hydrazo- bzw. Carbazolsulfonsäuren.

a) Versuch einer Kondensation von Phenylhydrazin-N-sulfonsäure mit 1, 4-Naphtolschwefligsäureestersulfonsäure.

2 g phenylhydrazinsulfonsaures Kalium, das nach E. Fischer[1]) dargestellt war, wurden mit 12 ccm einer Bisulfit-Esterlösung, die den Schwefligsäureester aus 1,59 g Naphtolsulfonsäure enthielt, und 10 ccm Wasser auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach 14 Stunden wurde zur Zerstörung des Sulfits mit Salzsäure erhitzt, hierauf die mineralsaure Reaktion mit Natriumacetat weggenommen und Benzaldehyd zugegeben. Es wurden 1,3 g Benzylidenphenylhydrazon (statt 1,6 g) gewonnen. Das Filtrat vom Hydrazon wurde alkalisch und abermals sauer gekocht. Nach dem Vertreiben der schwefligen Säure, die auftrat und damit das Vorhandensein von Ester bewies, wurde wieder acetatisch gemacht und auf 250 ccm aufgefüllt. Die unveränderte 1, 4-Naphtolsulfonsäure wurde durch Titration mit einer n/23 p-Nitrodiazobenzolchloridlösung ermittelt. Auf je 10 ccm der Naphtolsulfonsäurelösung wurden I. 5,6 ccm und II. 5,7 ccm Diazolösung verbraucht. Dies entspricht, auf das Ganze berechnet, I. 140 ccm und II. 142,5 ccm der Diazolösung oder I. 1,36 g und II. 1,38 g Naphtolsulfonsäure. Aus den wiedergefundenen Mengen an Phenylhydrazin und 1, 4-Naphtolsulfonsäure geht hervor, daß eine bemerkbare Reaktion zwischen Phenylhydrazin-N-sulfonsäure und 1, 4-Naphtolschwefligsäureestersulfonsäure nicht eingetreten ist.

---

[1]) Fischer, Ann. Chem. **190**, 67.

b) Kondensation von 1-Naphtolschwefligsäureester-4-sulfonsäure mit Phenylhydrazin sowie Hydrazin in saurer Lösung.

Phenonaphtocarbazol.

96 ccm einer schwach salzsauren Esterlösung (entsprechend 10 g Naphtolsulfonsäure) wurden mit 4,3 g Phenylhydrazin, das als Chlorhydrat zugegeben wurde, und 30 ccm verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. Beim längeren Kochen trat Dunkelfärbung ein, und es schied sich in geringen Mengen ein brauner, etwas schmieriger Körper ab. Dabei war fortgesetzt ein schwacher Geruch nach Schwefeldioxyd zu bemerken.

Da starkes Stoßen eintrat, wurde das ausgeschiedene Produkt nach 8 Stunden heiß abfiltriert. Beim Abkühlen schied sich noch ein öliger Körper ab, der schon durch seinen Geruch und dann auch durch den Farbstoff, den er beim Kuppeln mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gab, als α-Naphtol erkannt wurde. Die auch vom α-Naphtol befreite Lösung wurde weiter erhitzt. Es trat von neuem eine geringe Ausscheidung des braunen Körpers auf. Nach 22-stündigem Kochen wurde heiß abgesaugt und der Filterrückstand mit dem ersten vereinigt. Um den Körper von anhaftendem α-Naphtol zu trennen, wurde er mit verdünntem Alkali erwärmt, wiederum abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin zeigte er den Schmelzp. 225°. Der Schmelzpunkt stimmte mit dem des α-Phenonaphtocarbazols überein. Eine Mischprobe mit diesem ergab keine Schmelzpunktsdifferenz. Der Körper löste sich in konz. Schwefelsäure gelb. Beim Zusatz eines Tropfens Salpetersäure trat eine tief dunkelgrüne Färbung auf. Die gleichen Reaktionen zeigt das Phenonaphtocarbazol. Die Mutterlauge zeigte beim Alkalisch- und Sauerkochen reichliche Mengen SO_2; es war also noch Ester vorhanden. Ebenso war mittels Benzaldehyd noch Phenylhydrazin nachweisbar.

α-Naphtolschwefligsäureestersulfonsäure und Hydrazin.

Wenn auch Phenylhydrazin und Schwefligsäureester sich in saurer Lösung kaum kondensieren ließen (die Ausbeute an Phenonaphtocarbazol ist minimal), so war es doch von Wichtigkeit, auch mit dem Hydrazin einen Kondensationsversuch durchzuführen. 5 g Hydrazinsulfat wurden mit 80 ccm einer Esterlösung (entsprechend 10 g Naphtolsulfonsäure) und 20 ccm verdünnter Salzsäure 34 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Es entstand wieder etwas α-Naphtol. Doch konnte fast alles Hydrazin als Benzalazin (7 statt 8 g) wiedergewonnen werden.

c) Verhalten von Bisulfit gegen Azokörper.

I. Bisulfit und β-Azonaphtalin.

1 g β-Azonaphtalin, welches nach dem Verfahren von Lange[1]) durch Diazotieren von β-Naphtylamin und Eingießen der Diazolösung in Sulfit gewonnen worden war, wurde mit 20 g Bisulfitlösung (33 prozent.) 35 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Es trat jedoch keine Veränderung ein, und das β-Azonaphtalin konnte fast quantitativ zurückgewonnen werden. Dasselbe negative Resultat ergab sich bei Zugabe von Toluol als Lösungsmittel für das β-Azonaphtalin.

Bei einem weiteren Versuche wurde Phenylhydrazin als Lösungsmittel benützt. Es wurden 1 g β-Azonaphtalin, 1 g Phenylhydrazin und 15 g Bisulfitlösung (36 prozent.) 50 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Der Niederschlag wurde nach dieser Zeit abgesaugt und mit warmem Wasser ausgewaschen. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, zeigte der Körper den unscharfen Schmelzp. 183° bis 185°. Eine kleine Probe wurde in Salzsäure gelöst und gab, diazotiert und mit R-Salz in alkalischer Lösung kombiniert, den roten Azofarbstoff des 2,2′-Diamino-1,1′-Dinaphtyls. Zur Reinigung wurde der gesamte Niederschlag in Salzsäure gelöst, wobei ein geringer Schmutz zurückblieb. Die Base wurde mit Natronlauge wieder ausgefällt, nach dem Trocknen in Benzol aufgenommen und vor-

[1]) D. R. P. 78225.

sichtig mit Ligroin gefällt; sie zeigte dann den Schmelzp. 189° des 2, 2′-Diamino-1, 1′-Dinaphtyls. In der sulfitischen Mutterlauge konnte, nachdem durch Kochen mit Salzsäure das Sulfit zerstört worden war, nur noch Phenylhydrazin nachgewiesen werden.

II. Einwirkung von Bisulfit auf Azobenzol in Gegenwart von Phenylhydrazin.

5 g Azobenzol, 5 g Phenylhydrazin und 50 g Bisulfit wurden 17 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Zunächst fielen beim Kochen weiße Flocken in geringer Menge aus, die später wieder verschwanden. Beim Abkühlen schieden sich weiße Kristalle ab; über diesen war ein schmaler Ring eines braunen Harzes zu bemerken. Um das Reaktionsgemisch von noch anwesendem Phenylhydrazin zu befreien, wurde es mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und so lange der Dampfdestillation unterworfen, bis im Destillat mittels Benzaldehyd kein Phenylhydrazin mehr nachweisbar war. Bei der Destillation gingen ein gelblichweißer und geringe Mengen eines gelbroten Körpers (zusammen ca. 0,1 g) in das Destillat über. Das Gemisch der beiden Körper wurde abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Ligroin konnte Hydrazobenzol, Schmelzp. 126°, isoliert werden, während Azobenzol, das bei der Destillation in geringer Menge durch Oxydation des Hydrazobenzols entstanden war, im Ligroin gelöst blieb. Daß wirklich Hydrazobenzol vorlag, zeigte sich nicht nur am Schmelzpunkt, sondern auch bei der Behandlung mit Säure, wobei Benzidin entstand.

Die vom Phenylhydrazin und Hydrazobenzol befreite Destillationsflüssigkeit wurde konzentriert. Der beim Abkühlen auskristallisierte Körper, ca. 3 g, wurde mit Salzsäure digeriert. Die salzsaure Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und filtriert. Mit Alkali versetzt, schied sich ein weißer Körper aus, der aus heißem Wasser in silberweißen Blättchen vom Schmelzp. 122° kristallisierte. Durch seinen Schmelzpunkt, seine Schwerlöslichkeit im Wasser, sowie durch den beim Diazotieren und Kombinieren mit alkalischer R-Salzlösung entstehenden Farbstoff erwies er sich weiterhin als Benzidin.

d) Kondensation von β-Oxynaphtoësäure

1) mit β-Naphtylhydrazin.

15 g salzsaures β-Naphtylhydrazin werden in der gerade nötigen Menge Wasser gelöst und zu einer Mischung von überschüssiger β-Oxynaphtoësäure (27 g), 150 g Bisulfit und 12 g Natronlauge (33 prozent.) unter Schütteln zugegeben. Unter Rühren wurde dann 10 Stunden lang am Rückflußkühler auf

dem Wasserbad erhitzt. Der gelblich weiße Niederschlag wurde nach dem Erkalten abgesaugt und mit konz. Kochsalzlösung ausgewaschen. Die Mutterlauge wurde zur Zerstörung des Sulfits mit Salzsäure gekocht. Dabei bildete sich ein geringer schmutziger Niederschlag, der hauptsächlich aus β-Naphtol bestand, wie der beim Kombinieren mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid entstehende rote Farbstoff bewies. Die vom Naphtol befreite salzsaure Lösung gab, wie durch eine kleine Probe festgestellt wurde, beim Alkalisieren Ammoniak. Die Hauptmenge wurde acetatisch gemacht und mit Benzaldehyd versetzt. Eine sehr geringe Menge Benzalazin, die sich bildete, bestätigte die Anwesenheit von Hydrazin.

Die Aufarbeitung des festen Reaktionsproduktes wurde folgendermaßen ausgeführt. Zunächst wurde mit heißem Benzol extrahiert, wobei das 1,1′-dinaphto-2,2′-carbazol-N-sulfonsaure Natrium zurückblieb. Aus Wasser und wässerigem Alkohol umkristallisiert, wurde es rein in langen Nadeln erhalten. Eine Dinaphtocarbazol-C-sulfonsäure, entsprechend der von Bucherer und Seyde[1]) nachgewiesenen Phenonaphtocarbazol-C-sulfonsäure, konnte nicht gefunden werden. Das carbazolsulfonsaure Natrium wurde bei 100° getrocknet und analysiert.

I. 0,1569 g Substanz gaben bei 19° und 759 mm 5,5 ccm N.
II. 0,1594 g Substanz gaben bei 17° und 750 mm 5,3 ccm N.
III. 0,1622 g Substanz gaben 0,1019 g $BaSO_4$.
IV. 0,3219 g Substanz gaben 0,0602 g Na_2SO_4.
V. 0,4269 g Substanz gaben 0,0754 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{20}H_{12}NSO_3Na$, M = 369:		Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.	V.
N = 3,79	4,02	3,80	—	—	— %
S = 8,67	—	—	8,64	—	— „
Na = 6,23	—	—	—	6,06	5,72 „

Die benzolischen Extrakte wurden vereinigt und mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Beim Alkalischmachen der salzsauren Lösung, die durch den Scheidetrichter von der Benzollösung getrennt worden war, fiel eine Base flockig aus, die durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin rein erhalten wurde und bei 189° schmolz. Durch den Farbstoff,

[1]) Dies. Journ. [2] 77, 403.

der beim Diazotieren und Kombinieren mit R-Salz erhalten wurde, und durch die Schmelzpunktsbestimmung einer Mischprobe wurde die Base weiter als 2, 2′-Diamino-1, 1′-Dinaphtyl identifiziert.

Nachdem dieser Diaminokörper mittels verdünnter Salzsäure aus der Benzollösung entfernt war, wurde diese mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, um etwa vorhandene Naphtole und Naphtolcarbonsäuren zu isolieren. Der von der Natronlauge aufgenommene Körper wurde an seinem roten Farbstoff beim Kombinieren mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid als β-Oxynaphtoësäure erkannt.

In der von basischen und sauren Körpern befreiten Benzollösung wurde nun noch freies 1, 1′-Dinaphto-2, 2′-Carbazol erwartet. Doch zeigte sich, daß bei dieser Kondensation keins gebildet worden war.

Die durch Kondensation von 2, 3-Oxynaphtoësäure mit β-Naphtylhydrazin in größerer Menge erhaltene Carbazol-N-sulfonsäure wurde wieder mit Salzsäure behandelt. Dabei entstand, wie schon Bucherer und Seyde bei der Phenonaphtocarbazolsulfonsäure bemerkt hatten, freies Carbazol. Es wurde 1, 1′-Dinaphto-2,2′-Carbazol vom Schmelzp. 155° gebildet, das sich als völlig identisch mit dem S. 399 beschriebenen erwies. Doch wurde bemerkt, daß die Abspaltung der Sulfogruppe in Form von Schwefeldioxyd stattfindet, nicht, wie Bucherer und Seyde beim Phenonaphtocarbazol angeben, als Schwefelsäure. — Eigentümlich ist, daß die Carbazol-N-sulfonsäuren mit Natronlauge ebenfalls unter Bildung von Sulfit die freien Carbazole geben. Dieselbe Reaktion wurde mit den von Bucherer und Seyde dargestellten Phenonaphtocarbazol- und Tolunaphtocarbazol-N-sulfonsäuren[1]) und den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Dinaphtocarbazol-N-sulfonsäuren ausgeführt. Nach diesem Verhalten der Carbazolsulfonsäuren könnte man eher annehmen, daß man es mit Carbazolsulfinsäuren zu tun hat. Da jedoch die Analysen besser auf eine Sulfonsäure, als auf eine Sulfinsäure stimmen und auch noch andere Möglichkeiten vorliegen können, sei diese Frage vorläufig offen gelassen.

---

[1]) Bucherer u. Seyde, s. a. a. O.

Kondensation von β-Oxynaphtoësäure 2) mit α-Naphtylhydrazin.

Zu einer Mischung von 27 g β-Oxynaphtoësäure, 150 g Bisulfit (36prozent.) und 12 g Natronlauge (33prozent.) wurden 15 g α-Naphtylhydrazinchlorhydrat, das in der benötigten Menge Wasser gelöst war, zugegeben. Dann wurde so lange am Rückflußkühler und unter Rühren auf einem siedenden Wasserbade erhitzt, bis alle β-Oxynaphtoësäure verschwunden war. Dies war nach ca. 36 Stunden der Fall. Die von dem gelblichweißen Niederschlag durch Absaugen befreite Mutterlauge wurde wieder zur Zerstörung des Bisulfites mit Salzsäure gekocht. Dabei war intensiver Naphtolgeruch wahrnehmbar, und es schied sich ein Niederschlag ab, der aus α- und β-Naphtol bestand, wie der Farbstoff beim Kombinieren mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid bewies. Hydrazin konnte in der acetatisch gemachten Lösung mittels Benzaldehyd nicht nachgewiesen werden. Daß Carbazolsulfonsäure unter Abspaltung von Ammoniak gebildet worden war, zeigte wieder eine Probe beim Alkalisieren mit Natronlauge, wobei Ammoniak kräftig zu riechen war.

Aufarbeitung des festen Reaktionsproduktes. Das gelblichweiße Produkt wurde mit heißem Benzol behandelt und darauf aus Wasser umkristallisiert. Der Körper kristallisierte in weißen Nadeln und wurde nach dem Trocknen bei 100° durch die Analyse als das Natriumsalz der 1, 2'-Dinaphto-2, 1'-Carbazolsulfonsäure erkannt.

0,1566 g Substanz gaben bei 17° und 758 mm 5,3 ccm N.
0,4356 g Substanz gaben 0,0804 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{20}H_{12}NSO_3Na$, M = 369:	Gefunden:
N = 3,79	3,92 %
Na = 6,23	5,98 „ .

Aufarbeitung des benzolischen Extraktes. — Der benzolische Extrakt wurde mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Diazotiert und mit sodaalkalischer R-Salzlösung gekuppelt, gab eine Probe der vom Benzol getrennten salzsauren Lösung einen Farbstoff, welcher durch Vergleich als der des α-Naphtylamins erkannt wurde. Die Menge des

α-Naphtylamins war jedoch so gering, daß eine Isolierung der Base nicht gelang. Hierauf wurde die Benzollösung mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Eine Probe der alkalischen Lösung wurde mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid versetzt. Es entstand der rote Azofarbstoff des β-Naphtols, der, mit Alkali behandelt, am blauen Auslauf auf Fließpapier, der mit Säure betupft gelbrot wird, die Anwesenheit einer geringen Menge α-Naphtols erkennen ließ. — In der Benzollösung wurde schließlich noch die Anwesenheit eines weder saure, noch basische Eigenschaften zeigenden Körpers bemerkt. Mit vieler Mühe konnte aus dem dunklen Produkt durch Lösen in Benzol, Kochen mit Tierkohle und partielle Fällung mit Ligroin ein Körper in silberglänzenden Blättchen erhalten werden, der konstant bei 270° bis 271° schmolz, also mit dem erwarteten 1, 2′-Dinaphto-2, 1′-Carbazol, das bei 231° schmilzt, nicht identisch ist. Der violette Farbstoff, den man in alkoholischer Lösung durch Kombination mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid bekam, zeigte denselben Farbenton und dasselbe Verhalten, wie der entsprechende Farbstoff des α-Dinaphtylamins, das bei 270,5° schmilzt. Eine Schmelzpunktsbestimmung, die mit einer Mischprobe ausgeführt wurde, zeigte keine Schmelzpunktsdifferenz und bestätigte die Identität des fraglichen Körpers mit dem α-Dinaphtylamin.

1, 2′-Dinaphto-2, 1′-Carbazol.

Durch Kochen mit Salzsäure, wobei schweflige Säure nachgewiesen werden konnte, wurde aus der 1, 2′-Dinaphto-2, 1′-Carbazolsulfonsäure das schon von Japp und Maitland[1]) dargestellte 1, 2′, 2, 1′-Dinaphtocarbazol erhalten. Es kristallisiert aus Benzol in Blättchen, aus wäßrigem Alkohol und aus Eisessig in spießigen Kristallen, die bei 231°, wie auch Japp und Maitland angeben, schmelzen. Das Carbazol kann auch durch Kochen der 1, 2′-Dinaphto-2, 1′-Carbazolsulfonsäure mit Natronlauge erhalten werden.

0,1073 g Substanz gaben bei 21° und 756 mm 5 ccm N.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{20}H_{13}N$, M = 267:	
N = 5,24	5,25 %.

[1]) Centralbl. 1901, II, S. 427.

VI. Versuche über die Einwirkung von Sulfiten auf Dinaphtole.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, wurde vergeblich versucht, durch Einwirkung von Ammonsulfit und Ammoniak auf β-Dinaphtol 2, 2'-Diamino-1, 1'-Dinaphtyl zu erhalten.

Zu dem Versuch wurden 22 g β-Dinaphtol, das nach Julius[1]) durch Oxydation von β-Naphtol mittels Eisenchlorid dargestellt worden war, mit 100 ccm Ammonsulfit (gesättigt), 100 ccm Ammoniak (spez. Gewicht 0,88) und 100 ccm Wasser in einem eisernen Autoklaven unter Rühren auf 130° erhitzt. Nach 20-stündigem Erhitzen konnte jedoch keine Veränderung des β-Dinaphtols nachgewiesen werden. Deshalb wurde bei höherer Temperatur (ca. 150°—160°) weitere 14 Stunden lang erhitzt. Eine Probe gab nach dieser Zeit beim Diazotieren und Kuppeln mit sodaalkalischem R-Salz keine Farbstoffbildung. Es war also kein Amin entstanden. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und ausgewaschen, der lufttrockene Filterrückstand mit heißem Pyridin ausgezogen. Beim Abkühlen kristallisierte ein weißer Körper aus, der aus Benzol umkristallisiert und mit Ligroin nachgewaschen wurde. Der Körper schmolz bei 115°—116°, wobei Pyridin frei wurde. Schon in der Kälte riecht er schwach nach Pyridin. Auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt, gibt er alles Pyridin ab, und es hinterbleibt reines β-Dinaphtol vom Schmelzp. 217°. Ebenso fällt man mit Säure gleich reines β-Dinaphtol. Der Körper stellt somit ein ziemlich lockeres Pyridinsalz des β-Dinaphtols dar. Die Analyse ergab, daß ein Molekül β-Dinaphtol 2 Mol. Pyridin bindet.

0,1606 g Substanz gaben bei 14° und 756 mm 8,1 ccm N.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{20}H_{14}O_2(C_5H_5N)_2$, M = 444:	
N = 6,30	5,87 %.

Das β-Dinaphtol konnte fast quantitativ wiedergewonnen werden. Ebenso ergebnislos verliefen die Versuche einer Kondensation von β- und α-Dinaphtol mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Bisulfit.

[1]) Julius, Chem. Industrie 1887, S. 98.

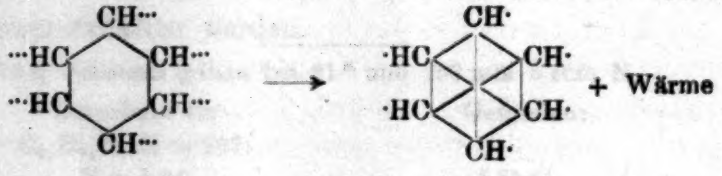
Das Chinon vom Standpunkt des Entropiegesetzes und der Partialvalenzhypothese;

von

Arthur Michael.

Nach der jetzt allgemein angenommenen Ansicht über die Konstitution des Chinons enthält es zwei verschiedenartige, ungesättigte Systeme, nämlich die CO- und CH=CH-Gruppen. Diese Verbindung sollte daher sowohl die Eigenschaften eines diacylierten Äthylens, als auch die eines Ketons aufweisen. Es läßt sich jedoch nicht verkennen, daß die eigenartigen Eigenschaften des Chinons keineswegs von einem solchen Gesichtspunkte aus sich erklären lassen; in der Tat liegt in der Substanz ein Energiefaktor vor, durch den gerade der hervorstechende Unterschied zwischen dem Verhalten eines Körpers von der angenommenen Struktur und dem des chemisch so rätselhaften Chinons verursacht wird.

Bekanntlich zeigte Stohmann[1]), daß bei dem Übergang eines Dihydrobenzol- in das entsprechende Benzolderivat eine viel größere Wärmeentwicklung auftritt, als bei dem eines Tetrahydro- in das Dihydroderivat. Diese außerordentlich wichtige Tatsache ist so aufzufassen, daß beim Übergang des Dihydrobenzol- in das Benzolderivat das Zustandekommen der sogen. Parabindungen mit einer Verwandlung von viel freier chemischen Energie der ungesättigten Kohlenstoffatome in gebundene chemische Energie und Wärme begleitet ist. Der durch



[1]) Dies. Journ. [2] 43, 538; 48, 447.

dargestellte Übergang[1]) ist demnach mit großer Entropiezunahme verbunden. Während bei der Oxydation eines eine Äthylengruppe enthaltenden Fettderivates zunächst Hydroxyladdition an deren ungesättigte C-Atome stattfindet, ist eine solche Addition beim Benzol nicht möglich, da dessen C-Atome durch Entstehung der Parabindungen ihre freie chemische Energie größtenteils eingebüßt haben, d. h. infolge des Mangels einer der Faktoren des chemischen Potentials[2]) kommt eine Addition des Hydroxyls nicht zustande. Die Oxydation des Benzols geht daher wie bei einer gesättigten Verbindung, z. B. wie bei der Isobuttersäure vor sich, d. h. durch Einschiebung des Sauerstoffatoms zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff.[3]) Phenol und Hydrochinon sind deshalb als Zwischenstufen der Oxydation des Benzols zu Chinon anzusehen. Da das Bestehen der Parabindungen in einem Benzolderivat aufhört, sobald eine derselben aufgehoben wird, so muß die Oxydation von zwei, zu einander in der Parastellung stehenden Methingruppen zu CO mit dem Auftreten von zwei CH=CH-Gruppen vor sich gehen. Die Oxydation des Hydrochinons zu Chinon besteht also aus zwei, energetisch mit einander verknüpften Vorgängen, von denen der eine exothermisch, der andere endothermisch ist; exothermisch ist die Bildung von Wasser, endothermisch die des Chinons, da das letztere im Vergleich mit Hydrochinon einen an freier chemischer Energie weit reicheren Körper darstellt.

Betrachten wir nun das chemische Potential der ungesättigten Systeme des Chinons: die freie chemische Energie muß sowohl in den Carbonyl-, wie in den Äthylensystemen bedeutend sein, während die Affinitätswerte mit der chemischen Natur des angreifenden Reagens veränderlich sind.

---

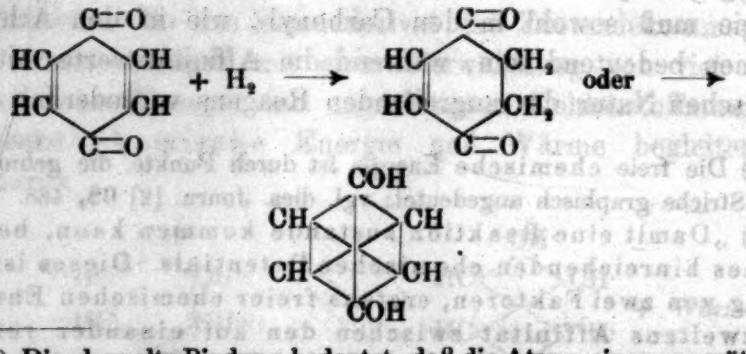
[1]) Die freie chemische Energie ist durch Punkte, die gebundene durch Striche graphisch angedeutet; vgl. dies. Journ. [2] 68, 488.

[2]) „Damit eine Reaktion zustande kommen kann, bedarf es eines hinreichenden chemischen Potentials. Dieses ist abhängig von zwei Faktoren, erstens freier chemischen Energie und zweitens Affinität zwischen den auf einander reagierenden Atomen; weder das eine, noch das andere vermag für sich allein eine Reaktion zu bewirken." (Michael, Ann. Chem. 363, 21).

[3]) Vgl. dies. Journ. [2] 60, 354.

Für Halogen als Addenden kommt der Affinitätsfaktor nur gegen die Äthylensysteme in Betracht; da jedoch bei dieser Addition die Bildung eines echten Benzolderivates ausgeschlossen ist, so kann bei ihr die durch Wiederherstellung der Parabindungen bedingte große Entropiezunahme nicht stattfinden. Für Wasserstoff im *status nascens* dagegen liegt sowohl im Äthylen-, als auch im Carbonylsystem ein bedeutendes chemisches Potential vor. Lagern sich zwei Wasserstoffatome an ein Äthylensystem an, so wird, obgleich das Chinondihydrür in den zwei Carbonylgruppen und der zweiten Äthylengruppe noch immer drei an freier Energie reiche Systeme enthält, durch Übergang jenes in ein gesättigtes Äthansystem, sowie durch die bessere intramolekulare Neutralisation im Chinondihydrür als im Chinon, eine Zunahme der Entropie bewirkt.

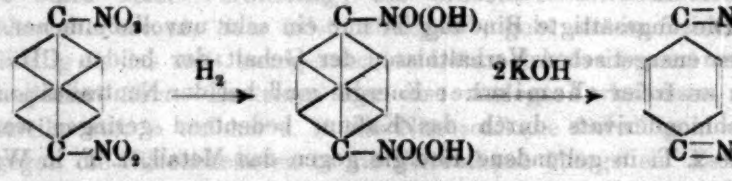
Verteilen sich aber die Wasserstoffatome symmetrisch an die Carbonylsysteme, so findet nicht nur die durch Vereinigung von Wasserstoff und Carbonylsauerstoff verursachte, sondern auch die große, mit dem Zustandekommen der Parabindungen verbundene Entropiezunahme statt. Bei der Bildung des Hydrochinons geht daher mit einem Mal der weitaus größte Teil der freien chemischen Energie des Chinons in gebundene Energie und Wärme über, und diese letztere Reaktion ist daher mit einem weit größeren Entropiezuwachs als der Vorgang, der zum Chinondihydrür führt, verbunden, was durch die Strukturen der beiden Verbindungen zum Ausdruck kommt:[1])



[1]) Die doppelte Bindung bedeutet, daß die Atome eines ungesättigten Systems reicher an freier chemischer Energie sind, als die eines ähnlichen gesättigten Systems; vgl. dies. Journ. [2] 60, 298; Ann. Chem. 363, 70, Fußnotiz 20.

In diesen Verhältnissen liegt der Schlüssel zum Verständnis der eigenartigen chemischen Natur des Chinons. Seine so außerordentlich große chemische Reaktionsfähigkeit ist bedingt durch seinen bedeutenden Gehalt an freier chemischer Energie und durch die große Entropiezunahme, welche mit der Entstehung der Parabindungen verbunden ist. Im zweiten Faktor liegt zugleich der Grund, warum das Chinon stets danach strebt, in ein Hydrochinonderivat überzugehen.

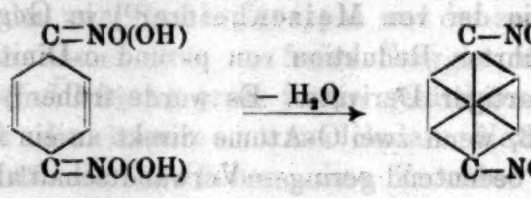
Das Gegenstück zu der Oxydation von Hydrochinon zu Chinon liegt in der von Meisenheimer[1]) in Gegenwart von Alkali ausgeführten Reduktion von p- und o-Dinitrobenzol zu Salzen chinonartiger Derivate. Es wurde früher[2]) theoretisch entwickelt, daß, wenn zwei O-Atome direkt an ein solches Element, das eine bedeutend geringere Verwandtschaft als Sauerstoff zu Wasserstoff besitzt, gebunden sind, die Reduktion zunächst durch Anlagerung von Wasserstoff an die Sauerstoffatome vor sich geht, und gleichzeitig wurde gezeigt, wie durch diese Annahme eine Reihe chemischer Erscheinungen ihre Erklärung findet. Als erste Stufe der Reduktion von Nitrobenzol ist demnach C_6H_5-NO(OH) anzusehen, ein Körper, der aber nicht selbständig auftreten kann, sondern vielmehr durch weitere Wasserstoffaufnahme in C_6H_5-$N(OH)_2$ übergeht und dann unter Wasserverlust in C_6H_5-NO zerfällt. Führt man die Reduktion von p- und o-Dinitrobenzol in Gegenwart von Alkalien aus, so ist die Möglichkeit gegeben, die erste Reduktionsstufe in Form von Salzen zu fassen, denn durch symmetrische Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen entstehen Strukturen, die durch Umlagerung in Chinonderivate vom stark aciden Isonitrotypus[3]) übergehen können und dann in Form von Alkalisalzen beständig sind:



Diese Umlagerung eines Benzolderivats in ein Chinonderivat wird durch die große Energie des Alkalis zustande gebracht;

[1]) Ber. 36, 4174; 39, 2526. [2]) Dies. Journ. [2] 60, 480.
[3]) Vgl. Meisenheimer, Ann. Chem. 323, 221.

es findet nämlich, trotzdem die freie chemische Energie im Kern beim Übergang vom Benzol- zum Chinonderivat wächst[1]), mit der Bildung des nitronsauren Salzes die beste Neutralisation des Alkalis statt, was die maximale Entropiezunahme im System bestimmt.[2]) Daraus folgt, daß die Stabilität dieser chinoiden Verbindungen mit ihrer Existenz als Salze verknüpft ist; ersetzt man in ihnen das Metall durch Wasserstoff, so gehen sie, wie Meisenheimer[3]) bewiesen hat, durch Wasserverlust und Kernumlagerung in Benzolderivate über:



Im obigen Falle wird die Kernumlagerung durch die chemische Energie des Alkalis bewirkt; liegen aber in einem Benzolderivat zwei Gruppen vor, zwischen denen ein bedeutendes chemisches Potential existiert, und kann durch deren Aufeinanderwirken ein intramolekular besser neutralisierter Körper entstehen, so ist die Möglichkeit gegeben, daß die Umlagerung des Benzolderivats zu einem Chinonderivat durch diese Substituenten bewirkt werde, wofür in der Umlagerung des p-Nitrosophenols in Chinonmonoxim ein Beispiel vorliegt. Diese mit Zuwachs der Entropie freiwillig stattfindende Umlagerung wird durch das Zusammenwirken folgender energetischer Faktoren bewirkt: Die große freie chemische Energie der Nitrosogruppe[4]), ihre große Affinität für den Hydroxylwasserstoff und die Entropiezunahme, die mit

---

[1]) Die ungesättigte Bindung ist nur ein sehr unvollkommener Ausdruck der energetischen Verhältnisse; der Gehalt der beiden CH=CH-Gruppen an freier chemischer Energie muß bei der Neutralisation des Isonitrochinonderivats durch das Kalium bedeutend geringer werden, indem sie z. T. in gebundene Energie gegen das Metall, z. T. in Wärme übergeht.

[2]) Vgl. Ber. **34**, 3732; **38**, 1983; Ann. Chem. **363**, 79, Fußnotiz S. 33.

[3]) Ber. **36**, 4177.

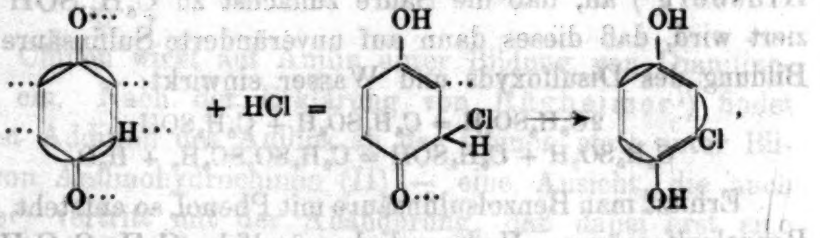
[4]) Vgl. Ann. Chem. **363**, 21.

dem Übergang des Nitrosophenols in das intramolekular besser neutralisierte Oxim[1]) verbunden ist.[2])

In seinem chemischen Verhalten zeigt das Chinon eine so vielseitige Wirkungsweise, daß seine Besprechung am besten an Hand seiner charakteristischen Reaktionen geschieht; gleichzeitig sollen einige Interpretationen, die von Thiele, Posner u. A. gegeben wurden, in jene hineingezogen werden.

1. Aus Chinon und Salzsäure entsteht Chlorhydrochinon in quantitativer Ausbeute. Die Arbeiten von Sarauw[3]) und Clark[4]) beweisen, daß Chinhydron, und, wie aus einer später zu veröffentlichenden Untersuchung hervorgehen wird, nebenbei Chlorchinon die ersten faßbaren Produkte der Reaktion darstellen, und daß Chlorhydrochinon das Endprodukt einer Reihe von Vorgängen ist.

Nach Thiele[5]) soll sich die Bildung des Chlorhydrochinons auf folgende Weise vollziehen:



[1]) Ann. Chem. 363, 22.

[2]) Gegen die Auffassung als Oxim soll die Oxydation des Körpers durch Salpetersäure zu p-Nitrophenol sprechen. (Vgl. J. Schmidt: „Über Chinone und chinoide Verbindungen", S. 29). Diese Reaktion wird aber mit Unrecht derartig interpretiert. Bei der Oxydation geht die NOH- in die NO(OH)-Gruppe über, d. h. es wird aus einer nahezu neutralen eine stark acide Verbindung, die Chinonmononitroxonsäure gebildet. Während diese als Salz existenzfähig ist, geht sie in freiem Zustande freiwillig in das weit weniger acide, intramolekular besser neutralisierte Nitrophenol über. Es treten hier also analoge Verhältnisse wie in der Fettreihe auf, in welcher z. B. die Nitrosoalkane freiwillig in die Oxime, dagegen die Nitroxonsäuren in die Nitroalkane übergehen. Es liegt keine Tatsache vor, die zugunsten der Auffassung des Körpers als Nitrosophenol spricht.

[3]) Ann. Chem. 209, 104.

[4]) Amer. Chem. Journ. 14, 571.

[5]) Ann. Chem. 306, 134.

und viele der vermeintlichen Erklärungen Thieles und Posners[1]) setzen eine analoge Addition des Reagens voraus. Im vorliegenden Falle liegt aber der experimentelle Beweis vor, daß eine solche Annahme unhaltbar ist.

2. Aus Chinon und Benzolsulfinsäure in wäßriger Lösung entsteht bei Zimmertemperatur glatt Dihydroxydiphenylsulfon $[C_6H_5SO_2.C_6H_3(OH)_2]$.[2]) Eine richtige Vorstellung vom Verlauf dieser Reaktion ist durch Heranziehung der Eigenschaften der Benzolsulfinsäure im Zusammenhang mit denen des Chinons zu gewinnen. Bekanntlich ist die Sulfinsäure ein Körper, der einerseits sehr leicht zu Phenylmercaptan reduziert, andrerseits zu Benzolsulfonsäure oxydiert werden kann; Eigenschaften, die schon beim Erhitzen der Verbindung auftreten, wobei sie z. T. in Benzolsulfonsäure, z. T. in ein Reduktionsprodukt, das sog. Phenyldisulfoxyd ($C_6H_5.SO_2.S.C_6H_5$) übergeht. Da die letztere Verbindung nicht aus Benzolsulfinsäure und Thiophenol synthetisch erhalten werden kann, nimmt Hinsberg[3]) an, daß die Säure zunächst zu $C_6H_5.SOH$ reduziert wird, daß dieses dann auf unveränderte Sulfinsäure unter Bildung des Disulfoxyds und Wasser einwirkt:

$$2\,C_6H_5SO_2H = C_6H_5SO_2H + C_6H_5SOH$$
$$C_6H_5SO_2H + C_6H_5SOH = C_6H_5SO_2SC_6H_5 + H_2O.$$

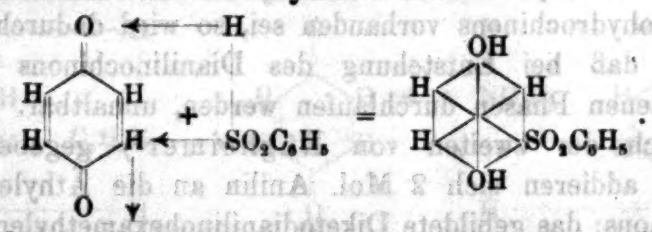
Erhitzt man Benzolsulfinsäure mit Phenol, so entsteht, neben Benzolsulfonsäure, Hydroxydiphenylsulfid ($C_6H_5.S.C_6H_4OH$), dessen Bildung nach Hinsberg[3]) durch Einwirkung der intermediären Verbindung C_6H_5SOH anf das Phenol erklärt werden kann:

$$C_6H_5SOH + C_6H_5OH = C_6H_5SC_6H_4OH + H_2O.$$

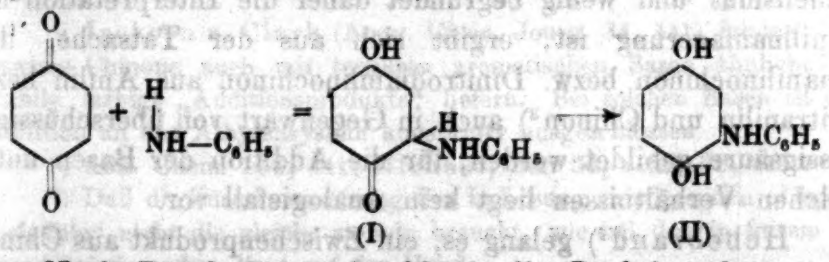
Bei der Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf Hydrochinon bleibt die Bildung von Benzolsulfonsäure aus; es entsteht Dihydroxydiphenylsulfon und daneben Phenyldisulfoxyd. Diese Reaktion erklärt Hinsberg[3]) durch die Annahme, daß das Hydrochinon zunächst von einem Teile der Sulfinsäure zu Chinon oxydiert werde. Da aber die Kernwasserstoffe des Hydrochinons leichter oxydierbar sind, als die des Phenols, so

[1]) Ann. Chem. 336, 85.
[2]) Hinsberg, Ber. 27, 3259.
[3]) Ber. 36, 109. [4]) Das. S. 108.

scheint die Annahme ebenso berechtigt, daß ein Teil der Sulfinsäure oxydierend auf das Gemisch von Säure und Hydrochinon einwirke unter direkter Bildung des Sulfons. Die vorhergehenden Reaktionen werden also durch die Fähigkeit der Benzolsulfinsäure zu oxydieren und zu reduzieren bedingt; ein Teil der angewandten Säure tritt entweder als Benzolsulfonsäure oder als Phenyldisulfoxyd (Nebenprodukt) in der Reaktion auf. Wendet man nun anstelle des Phenols bzw. Hydrochinons das Chinon an, d. h. eine Verbindung, die noch größere Reduktionsfähigkeit als die Benzolsulfinsäure besitzt, so wird die Oxydation durch das Chinon vollbracht, und im neuen Körper fungiert das Chinon als der reduzierte und die Benzolsulfinsäure als der oxydierte Anteil:



3. Chinon wirkt auf Anilin unter Bildung von Dianilinochinon ein. Nach der Erklärung von Rügheimer[1]) findet zunächst Addition des Anilins an das Chinon statt unter Bildung von Anilinohydrochinon (II) — eine Ansicht, die auch Thiele[2]) vertritt mit der Abänderung, daß dabei erst eine hypothetische Zwischenstufe (I) durchlaufen werde:



Nach Rügheimer durchläuft die Reaktion dann noch drei weitere Phasen: zunächst wird das Anilinohydrochinon (II)

[1]) Ann. Chem. 287, 56.

[2]) Ann. Chem. 306, 134. Es wurde schon bei der ersten Kritik (Michael, dies. Journ. [2] 60, 467) nachgewiesen, daß die Ansicht Thieles, es könne sich Ammoniak an die „konjugierte" Bindung des $\overset{\vdots}{CH}=\widehat{CH-C}=\overset{\vdots}{O}$-Systems addieren, im völligen Widerspruch zu festgestellten Tatsachen steht und schon deshalb unhaltbar ist.

durch Chinon zu Anilinochinon oxydiert, dieses addiert wieder Anilin unter Bildung von Dianilinohydrochinon, woraus infolge Oxydation durch das noch vorhandene Chinon Dianilinochinon entsteht. Nimmt man an, daß das Anilinohydrochinon beim Entstehen sofort von Chinon zu Anilinochinon oxydiert werde, so ist die dritte Phase, d. h. die Bildung von Dianilinohydrochinon verständlich, und ebenso ist es, wenn bei dieser Phase noch freies Chinon im Gemisch vorausgesetzt werden kann im weiteren das Auftreten von Dianilinochinon. Indessen geht die Bildung von Dianilinochinon aus Chinon und Anilin auch in Gegenwart von Anilin in großem Überschuß vor sich; und da man in diesem Falle nicht annehmen darf, daß freies Chinon zur Oxydation des in der dritten Phase entstehenden Dianilinohydrochinons vorhanden sei, so wird dadurch die Annahme, daß bei Entstehung des Dianilinochinons jene angenommenen Phasen durchlaufen werden, unhaltbar.

Nach der zweiten von Rügheimer[1]) gegebenen Erklärung addieren sich 2 Mol. Anilin an die Äthylensysteme des Chinons; das gebildete Diketodianilinohexamethylen[2]) lagere sich in Dianilinodihydrohydrochinon um, und dieses werde durch noch vorhandenes Chinon zu Dianilinochinon oxydiert. Rügheimer weist darauf hin, daß Anilin in der Tat sich an die Äthylensysteme gewisser Verbindungen (z. B. die Maleinsäure) addieren könne. Wie unvollkommen aber dieser Parallelismus und wenig begründet daher die Interpretation der Anilinanlagerung ist, ergibt sich aus der Tatsache, daß Dianilinochinon bezw. Dinitrodianilinochinon aus Anilin bezw. Nitranilin und Chinon[3]) auch in Gegenwart von überschüssiger Essigsäure gebildet werden; für die Addition der Basen unter solchen Verhältnissen liegt kein Analogiefall vor.

Hebebrand[4]) gelang es, ein Zwischenprodukt aus Chinon und o- bezw. p-Nitranilin zu isolieren; dasselbe zerfällt beim

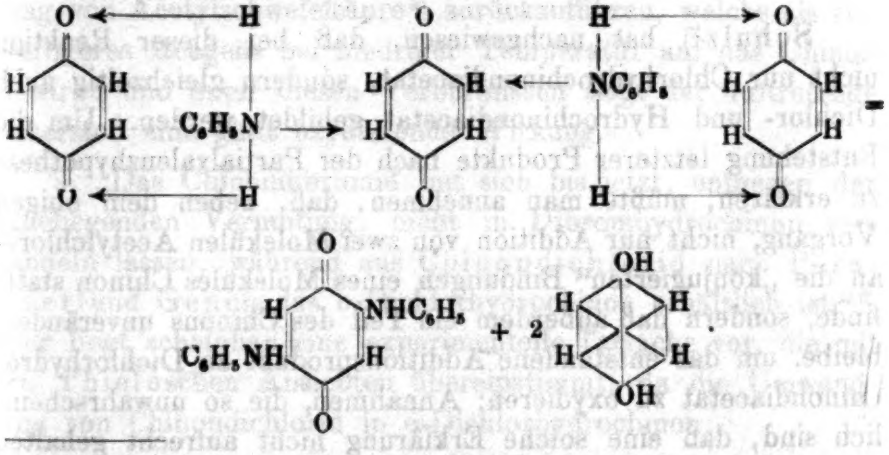
[1]) Ann. Chem. 287, 58.

[2]) Posner (daselbst 336, 112) vertritt die Ansicht, daß zunächst Anilinaddition an die beiden konjugierten Bindungen des Chinons, und hierauf Umlagerung zu einem Ketoderivat stattfinde. Diese Auffassung trägt offenbar nicht zu einem besseren Verständnis der Reaktion bei.

[3]) Ber. 15, 1975; 16, 1555; 23, 2794.

[4]) Ber. 15, 1974.

Erhitzen für sich oder mit Wasser leicht in die Komponenten. Diese Eigenschaften der Verbindung sind unvereinbar mit der Annahme, daß die primäre Wirkung von Nitranilin in dessen Addition an das ungesättigte Äthylensystem des Chinons bestehe.[1]) Vielmehr weisen sie darauf hin, daß die erste Zwischenstufe in der Bildung eines jeder tiefergehenden Umsetzung vorausgehenden „Kekuléschen Doppelmoleküls“[2]) bestehe. Die einfachste Erklärung der Bildung von Dianilinochinon aus Anilin und Chinon liegt in der Annahme, daß in der Lösung zunächst ein solches aus 2 Mol. Anilin und 3 Mol. Chinon bestehendes „Doppelmolekül“[3]) gebildet wird, und daß durch den Zerfall in Dianilinochinon und Hydrochinon die größte Entropiezunahme dieses Systems erreicht wird[4]):



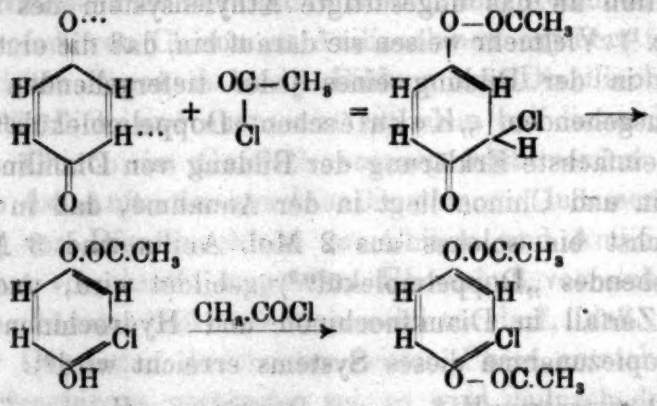
[1]) Jackson u. Clark (Amer. Chem. Journ. 34, 441) fanden, daß gewisse Chinone auch mit tertiären aromatischen Basen ähnliche unstabile farbige „Additionsprodukte“ liefern. Bei solchen Basen ist eine Addition an das Äthylensystem konstitutiv ausgeschlossen.

[2]) Ann. Chem. 106, 141; Michael, Ber. 34, 4028; 39, 2139.

[3]) Daß die Zusammensetzung der in Lösung existierenden „Doppelmoleküle“ nicht die gleiche zu sein braucht, wie bei den in festem Zustand existierenden, liegt auf der Hand.

[4]) Über die Affinitätsverhältnisse wurde früher (dies. Journ. [2] 68, 510, Fußnotiz) angegeben, daß „der Zerfall des Anilins in C_6H_5N und H_2 nicht nur durch die Affinität des Chinons für Wasserstoff, sondern auch durch die exothermisch vor sich gehende Addition von C_6H_5N an Chinon veranlaßt wird. Der letzte Vorgang schließt sich dem freiwilligen Übergang von gewissen Nitrosoalkanen in Isonitrosoderivate, oder von gewissen Diazoverbindungen in Hydrazone, an.“ Wie nun Posner (Ann. Chem. 336, 113) aus diesen Betrachtungen die Folgerungen ziehen konnte, daß nach dieser Ansicht „durch Oxydationswirkung des Chinons

4. Die Entstehung von Chlorhydrochinondiacetat aus Chinon und Acetylchlorid wird nach der Partialvalenzhypothese auf folgender Weise interpretiert:[1])



Schulz[2]) hat nachgewiesen, daß bei dieser Reaktion nicht nur Chlorhydrochinondiacetat, sondern gleichzeitig auch Dichlor- und Hydrochinondiacetat gebildet werden. Um die Entstehung letzterer Produkte nach der Partialvalenzhypothese zu erklären, müßte man annehmen, daß, neben dem obigen Vorgang, nicht nur Addition von zwei Molekülen Acetylchlorid an die „konjugierten" Bindungen eines Moleküles Chinon stattfinde, sondern daß außerdem ein Teil des Chinons unverändert bleibe, um das entstandene Additionsprodukt zu Dichlorhydrochinondiacetat zu oxydieren: Annahmen, die so unwahrscheinlich sind, daß eine solche Erklärung nicht aufrecht gehalten werden kann. Einen Einblick in den Verlauf der Reaktion vermag die Betrachtung des Verhaltens von Chinon gegen Acetylbromid[3]) zu gewähren: Es entstehen, unter Entwickelung von Brom und Bromwasserstoff, Mono- und Dibromhydrochinondiacetat. Die Verhältnisse sind also denen bei der Ein-

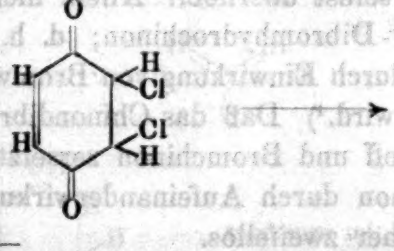
primär die Gruppen C_6H_5—N isoliert würden" und daß „bei Anwendung einer geringeren Chinonmenge" Azobenzol entstehen sollte, vermag ich nicht zu erklären. Daß die Reaktion vorwiegend exothermisch ist, ergibt sich daraus, daß zwei von den beteiligten drei Molekülen des Chinons in Hydrochinon übergehen, und das dritte in Dianilinochinon, das seinen Eigenschaften nach weniger energiereich ist, als das Chinon; endothermisch ist nur der Zerfall des Anilins. Eine intermediäre Addition des Anilins ist ebensowenig anzunehmen wie bei der Salzsäure.

[1]) Vgl. Schmidt, „Über Chinone", S. 27.

[2]) Ber. 15, 653. [3]) Das. S. 654.

wirkung von Halogenwasserstoff auf Chinon analog; d. h. die Zerlegung des Acetylhalogens wird durch die Verwandtschaft des Chinons einerseits zu Acetyl, andrerseits zu Halogen bedingt, wobei zunächst Hydrochinondiacetat und Halogenchinon entstehen, und durch weitere Einwirkung des Reagens auf das letztere entsteht ein Gemisch von Mono- und Dihalogenhydrochinondiacetat.[1]) Ebensowenig spricht die Bildung von Oxyhydrochinontriacetat aus Chinon und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure zugunsten der Partialvalenzhypothese.[2]) Ohne Schwefelsäure findet eine Reaktion erst bei höherer Temperatur[3]) (260°) statt, wobei neben Hydrochinondiacetat nur harzige Oxydationsprodukte auftreten. Die Wirksamkeit der Schwefelsäure ist auf die vorherige Bildung von Acetylschwefelsäure[4]) zurückzuführen, welche als viel kräftigeres Reagens bei niedriger Temperatur auf das Chinon einwirkt, und unter diesen Verhältnissen zeigt der auftretende Sauerstoff eine glatt oxydierende Wirkung.

5. „Das Chinondibromid hat sich bis jetzt, entgegen der naheliegenden Vermutung, nicht in Dibromhydrochinon verwandeln lassen, während aus Chinondichlorid nach Peratoner und Genco das o-Dichlorhydrochinon erhältlich ist.“[5]) Hier liegt scheinbar eine experimentelle Tatsache vor, die mit den Thieleschen Ansichten übereinstimmt, da die Umwandlung von Chinondichlorid in o-Dichlorhydrochinon:



[1]) Die Reaktion wird noch kompliziert dadurch, daß der gebildete Halogenwasserstoff auf unangegriffenes Chinon unter Bildung von Halogenhydrochinon einwirken kann.

[2]) Schmidt, „Über Chinone“, S. 27.

[3]) Sarauw, Ann. Chem. 209, 129.

[4]) Stillich, Ber. 36, 3115; 38, 1241. Daß dieser Körper das wirksame Agens in der Mischung von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid ist, hat schon Thiele (Ann. Chem. 311, 341) angenommen.

[5]) Schmidt, a. a. O., S. 24.

eine Art der Umlagerung darstellt, die Thiele bei seinen Erklärungen annimmt. Peratoner und Genco[1]) erhielten das o-Dichlorhydrochinon beim vielwöchentlichen Stehen einer ätherischen Lösung von Hydrochinon (1 Mol.) und Sulfurylchlorid (2 Mol.). Sie fanden ferner, daß beim Eintropfen des Säurechlorids sofort Chinhydron entsteht, welches dann in Chinon verwandelt wird; aus diesem wird durch weitere Einwirkung des Säurechlorids das Chinondichlorid und endlich das Dichlorhydrochinon gebildet. Der Gang der Reaktion ist: das Sulfurylchlorid wirkt zunächst oxydierend auf das Hydrochinon unter Bildung von Chinon ein, dann liefert es das Halogen zur Entstehung von Chinondichlorid und wirkt nun langsam, gleichzeitig oxydierend und reduzierend, auf dieses unter Bildung von Dichlorhydrochinon ein. Das Chinondichlorid, das nach der Thieleschen Erklärungsweise freiwillig in 2,3-Dichlorhydrochinon übergehen sollte, stellt einen beständigen Körper dar, welcher unzersetzt sublimiert werden kann und beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol nur Salzsäure und Chlorchinon liefert.[2])

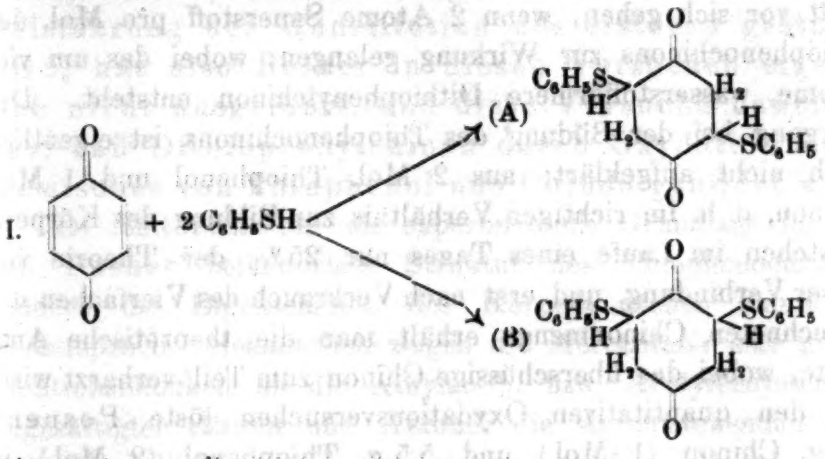
Während das Chinondichlorid ohne Vermittelung eines Oxydations- und Reduktionsmittels nicht in Dichlorhydrochinon übergeführt worden ist, hat schon Sarauw[3]), der oben zitierten Angabe von Schmidt entgegen, das Chinondibromid in Dibromhydrochinon verwandelt, indem er dasselbe in Essigsäurelösung längere Zeit sich selbst überließ. Allein hier entsteht nicht 2,3-, sondern 2,5-Dibromhydrochinon; d. h. dasselbe Produkt, welches leicht durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Bromchinon gebildet wird.[4]) Daß das Chinondibromid sich langsam in Bromwasserstoff und Bromchinon zersetzt und daß das 2,5-Dibromhydrochinon durch Aufeinanderwirkung dieser Produkte entsteht, ist daher zweifellos.

6. Tröger und Eggert[5]) haben nachgewiesen, daß sich 2 Mol. Thiophenol und 1 Mol. Chinon in Ligroinlösung zu einem broncefarbigen Körper vereinigen, welcher in seinen

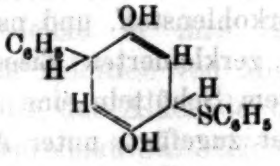
[1]) Gazz. chem. 24, II, 384.
[2]) Clark, Amer. Chem. Journ. 14, 556.
[3]) Ann. Chem. 209, 109.
[4]) Sarauw, Ann. Chem. 209, 108.
[5]) Dies. Journ. [2] 53, 482.

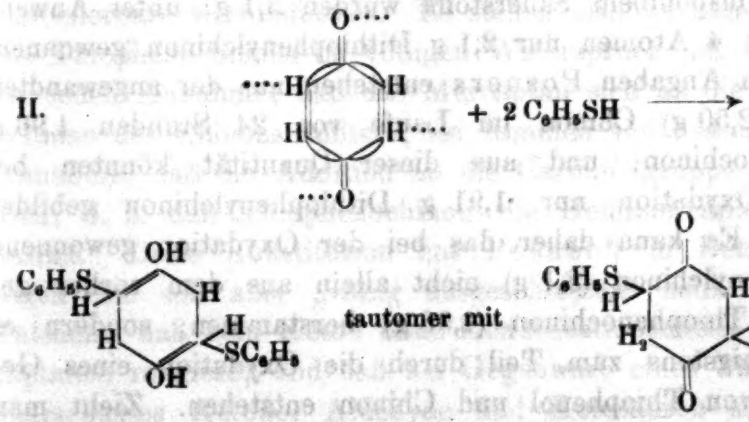
Eigenschaften dem Phenochinon sehr ähnelt. Diese Verbindung ist eingehend von Posner[1]) untersucht worden, welcher aus seinen Versuchsresultaten weitgehende, auch für die Partialvalenzhypothese wichtige Schlüsse gezogen hat.

Posner[2]) hat für die Reaktion die folgenden Möglichkeiten in Betracht gezogen:



(A) tautomer mit





Er ist der Meinung, daß der Vorgang nach II., d. h. nach der Partialvalenzhypothese, wahrscheinlicher als der nach I. ist, da in letzterem Falle gleichzeitig die Bildung eines

[1]) Ann. Chem. 336, 85.
[2]) Ann. Chem. 336, 94.

asymmetrischen Additionsproduktes (B) zu erwarten wäre, und hebt hervor, daß, wenn man Tautomerie für das Thiophenochinon annehme, die Vorgänge nach A und II. zur gleichen Verbindung führen können. „Ganz einwandsfrei wird die Formel des Thiophenochinons durch sein Verhalten bei der Oxydation erklärt.“[1]) Es soll nämlich dieser Prozeß nur dann glatt vor sich gehen, wenn 2 Atome Sauerstoff pro Mol. des Thiophenochinons zur Wirkung gelangen, wobei das um vier Atome wasserstoffärmere Dithiophenylchinon entsteht. Der Vorgang bei der Bildung des Thiophenochinons ist eigentlich noch nicht aufgeklärt; aus 2 Mol. Thiophenol und 1 Mol. Chinon, d. h. im richtigen Verhältnis zur Bildung des Körpers, entstehen im Laufe eines Tages nur 25 % der Theorie von dieser Verbindung, und erst nach Verbrauch des Vierfachen der berechneten Chinonmenge erhält man die theoretische Ausbeute, wobei das überschüssige Chinon zum Teil verharzt wird. Bei den quantitativen Oxydationsversuchen löste Posner[2]) 2,5 g Chinon (1 Mol.) und 5,5 g Thiophenol (2 Mol.) in Ligroin oder Tetrachlorkohlenstoff, und nach 3 Stunden wurde eine reichliche Menge zerkleinerten Eises hinzugegeben und dann unter jedesmaligem Schütteln eine eiskalte Lösung von Permanganat in Wasser zugefügt; unter Anwendung von zwei Atomen disponibeln Sauerstoffs wurden 3,1 g, unter Anwendung von 4 Atomen nur 2,1 g Dithiophenylchinon gewonnen. Nach den Angaben Posners entstehen aus der angewandten Menge (2,50 g) Chinon im Laufe von 24 Stunden 1,96 g Thiophenochinon, und aus dieser Quantität könnten bei glatter Oxydation nur 1,91 g Dithiophenylchinon gebildet werden. Es kann daher das bei der Oxydation gewonnene Dithiophenylchinon (3,1 g) nicht allein aus dem vorher gebildeten Thiophenochinon (1,96 g) herstammen, sondern es muß wenigstens zum Teil durch die Oxydation eines Gemisches von Thiophenol und Chinon entstehen. Zieht man ferner in Betracht, daß Thiophenochinon in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln sofort in seine Komponenten zerfällt[3]) und daß

[1]) Posner, Ann. Chem. 336, 95.
[2]) Daselbst S. 124.
[3]) Posner, daselbst S. 121.

Posner zu diesen Versuchen zunächst Wasser zufügte und dann eine wäßrige Permanganatlösung verwandte, so ist es wahrscheinlich, daß er nicht Thiophenochinon, sondern ein Gemisch von Thiophenol und Chinon oxydierte.

Die Oxydation von Thiophenochinon zu Dithiophenylchinon, worauf die „ganz einwandsfreie“[1]) Beweisführung der Konstitution des ersteren gestützt wird, hat also Posner in diesen Versuchen eigentlich nicht ausgeführt, und diese Versuche beweisen nur, daß Dithiophenylchinon durch Oxydation eines Gemisches von Thiophenol und Chinon gebildet wird.

Es fehlt nicht nur die experimentelle Grundlage für die von Posner befürwortete Struktur des Thiophenochinons, sondern die Eigenschaften des Körpers stehen damit im Widerspruch. Bekanntlich zeigen die Mercaptane eine große Additionsfähigkeit an die Äthylen-[2]), bzw. Acetylensysteme[3]) ungesättigter Säuren und Ketone; die so entstehenden Additionsprodukte erweisen sich stets als stabile Körper, d. h. sie zerfallen nicht leicht in ihre Komponenten, dagegen zeigen sich die durch Addition von Mercaptanen an die Carbonylgruppe, z. B. die der Aldehyde oder der α-Ketosäuren, gebildeten Additionsprodukte als leicht in ihre Bestandteile dissoziierbare Verbindungen. Es stehen also die Eigenschaften des Thiophenochinons im völligen Widerspruch mit der Posnerschen Annahme, daß das Mercaptan sich an die Äthylensysteme des Chinons addiere; sie stimmen viel besser mit der Annahme, daß die Addition an die Carbonylgruppe vollzogen wird; d. h. daß Thiophenochinon die Hemimercaptolstruktur besitzt. Diese Konstitution hat Posner[4]) in Betracht gezogen; sie soll aber „völlig ausgeschlossen“ sein durch die Tatsache, daß kein Keton ohne Kondensationsmittel mit Mercaptanen reagiere, und daß bei Gegenwart eines Thiophenolüberschusses Ketone, Aldehyde und Ketosäuren stets Mercaptole liefern, d. h. Chinon nicht mit 2, sondern mit 4 Mol. Thiophenol, unter Bildung eines Dimercaptols, reagieren sollte.

[1]) Posner, Ann. Chem. 336, 95.
[2]) Posner, Ber. 37, 502.
[3]) Ruhemann, Journ. Chem. Soc. 87, 17.
[4]) A. a. O. S. 92.

Aus der Tatsache, daß Ketone nicht ohne Gegenwart eines Kondensationsmittels auf Mercaptane einwirken können, darf Posner nicht schließen, daß sich Chinon in gleicher Weise verhalten müsse. Der entscheidende Faktor bei diesen Reaktionen ist das chemische Potential der Carbonylgruppe für das Mercaptan, und das Carbonyl des so energiereichen Chinons kann sich in dem Verhalten dem der Aldehyde und der α-Ketosäuren anschließen; übrigens liegt im Isatin ein ringförmiges Ketoderivat vor[1]), das ohne Kondensationsmittel sich mit Thiophenol zu einem, in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften dem Thiophenochinon ähnlichen Additionsprodukt vereinigt. Was aber die Angabe Posners betrifft, daß Chinon ohne Anwesenheit eines Kondensationsmittels nicht mit 2, sondern mit 4 Mol. Thiophenol reagieren sollte, so ist in der Literatur[2]) keine Stütze für eine solche Ansicht zu finden.

Bringt man Thiophenol und Chinon ohne Lösungsmittel zusammen, so geht letzteres zunächst in Chinhydron, dann in Hydrochinon[3]) über, und aus dem Thiophenol entsteht Phenyldisulfid[4]); unter diesen Bedingungen wirkt also das Thiophenol lediglich als reduzierendes Mittel. Um diese Tatsache der Partialvalenzhypothese unterzuordnen, nimmt Posner[4]) die Bildung von Thiophenochinon an, welches sich dann in Hydrochinon und Phenyldisulfid zersetzte. Dieser Verlauf der Reaktion soll durch die Bildung des Disulfids und Hydrochinons durch Erhitzen einer Ligroin-Thiophenol-Chinonmischung auf 100° wahrscheinlich gemacht worden sein. Die Unhaltbarkeit der Ansicht geht aber aus der Beobachtung von Wichelhaus hervor, daß das Chinhydron als primäres Reaktionsprodukt entsteht; übrigens liegt in dem erwähnten Versuche

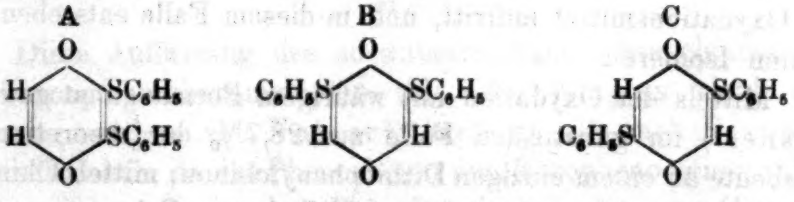
[1]) Baumann, Ber. 18, 890.

[2]) Escales u. Baumann (Ber. 19, 1787) geben allerdings an, daß die beim Erhitzen in Thiophenol und Brenztraubensäure zerfallende Thiophenylhydroxypropionsäure beim längeren Erhitzen auf 100° teilweise in Dithiophenylpropionsäure übergeht. Es findet bei dieser Reaktion zunächst Dissoziation des Hemimercaptols statt und, da die Rückbildung desselben nun ausgeschlossen ist, wirken 2 Mol. Thiophenol auf 1 Mol. Säure unter Entstehung des gegen Hitze beständigeren Mercaptolderivats.

[3]) Wichelhaus, Ber. 5, 850.

[4]) Ann. Chem. 336, 123.

Posners keine Stütze für seine Annahmen, denn eine solche Mischung enthält nicht nur freies Thiophenol und Chinon, sondern es würde das bei gewöhnlicher Temperatur gebildete Thiophenochinon unter den Bedingungen seines Versuches teilweise wieder in seine Komponenten zerfallen. Das Thiophenochinon ist sogar bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Ligroin unbeständig und zerfällt langsam in Chinon und Thiophenol. Da der dissoziierte Anteil sich unter gleichen Verhältnissen nicht mehr zu Thiophenochinon vereinigen kann, so ist es möglich, daß Chinon als Oxydationsmittel auf das Gemisch von Chinon und Thiophenol wirkt, wobei theoretisch drei isomere Dithiophenylchinone entstehen könnten, aber tatsächlich nur zwei Isomere gebildet werden.[1]) Posner[2]) glaubt die Konstitution derselben durch folgende Überlegungen feststellen zu können. Von den Strukturen:



ist A deshalb ausgeschlossen, weil kein Additionsprodukt von Thiophenol und Chinon möglich ist, durch dessen Oxydation eine solche Verbindung entstehen könne. Lagern sich „die beiden Moleküle Thiophenol an die beiden Doppelbindungen des Chinons“[3]) an, so können durch Oxydation der gebildeten isomeren Additionsprodukte die Strukturen B und C gleichzeitig entstehen. — Nach der Untersuchung von Posner ist dies nicht der Fall, „sondern bei Ausschluß sekundärer Reaktionen, d. h. in indifferenten Lösungsmitteln, entsteht nur ein Additionsprodukt“[3]), was aus der Entstehung von einem einzigen Dithiophenylchinon bei der nassen Oxydation des Thiophenochinons in Gegenwart von Ligroin hervorgehen soll. „Findet aber die Addition nicht einfach an die Kohlenstoffdoppelbindungen, sondern so statt, daß jede CO-Gruppe mit einer benachbarten Doppelbindung als „konjugiertes“ System

[1]) Posner, Ann. Chem. 336, 127.
[2]) Posner, daselbst S. 97.
[3]) Posner, daselbst S. 98.

reagiert, was gerade durch den einheitlichen Verlauf der Anlagerung wahrscheinlich wird“[1]), so ist, nach Posner, für das bei der Permanganatoxydation entstehende Dithiophenylchinon nur die Struktur C möglich.[2])

Diese Folgerungen Posners sind sämtlich unhaltbar. Die Entstehung von A ist nicht aus dem angeführten Grunde ausgeschlossen, da bis jetzt kein Beweis vorliegt, daß die Dithiophenylchinone durch Oxydation von aus Thiophenol und Chinon bestehenden Additionsprodukten entstehen. Die Behandlung einer Suspension von Thiophenochinon in Ligroin oder Tetrachlorkohlenstoff mit wäßrigem Permanganat ist, wie oben gezeigt wurde, nicht als eine Oxydation in „indifferenten“ Lösungsmitteln anzusehen; vielmehr kommt eine solche Oxydation zustande, wenn man ein Gemisch von Chinon und Thiophenol in Ligroin sich selbst überläßt, wobei das Chinon als Oxydationsmittel auftritt, und in diesem Falle entstehen die beiden Isomeren.

Mittels der Oxydation mit wäßrigem Permanganat gewann Posner[3]) im günstigsten Falle nur 28,7% der theoretischen Ausbeute an einem einzigen Dithiophenylchinon; mittels Chinonoxydation in Gegenwart eines indifferenten Solvens wurden 62% gewonnen[4]), wovon nur ein Drittel aus dem bei der Oxydation in wäßriger Lösung gewonnenen Isomeren besteht. Anstatt also die obigen, die Partialvalenzhypothese vermeintlich bestätigenden Schlußfolgerungen zu ziehen, sollte Posner eher schließen, daß bei der Oxydation in Gegenwart von Wasser wahrscheinlich eins der Isomeren zerstört wird, und daß solche Versuchsresultate weder zur Feststellung der Konstitutionen der geschwefelten Chinonderivate, noch als Grundlage weitgehender theoretischer Deduktionen angewandt werden sollten. Wollte man jedoch das Posnersche Argument konsequent auf seine Versuchsresultate anwenden, so würde man zu Schlüssen gelangen, die den seinen gerade entgegengesetzt sind, d. h. daß das bei der nassen Oxydation gebildete Dithiophenylchinon die Struktur B besitzen sollte, und daß die Addition nicht an die

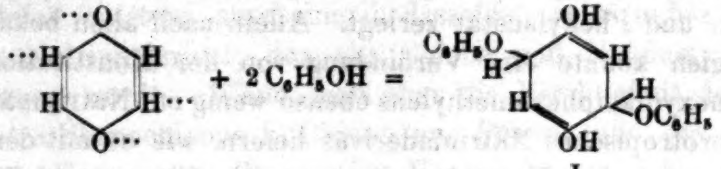
[1]) A. a. O. S. 98.

[2]) Ausführlicheres über diese Betrachtungen in der betr. Mitteilung von Posner (A. a. O. S. 97—99).

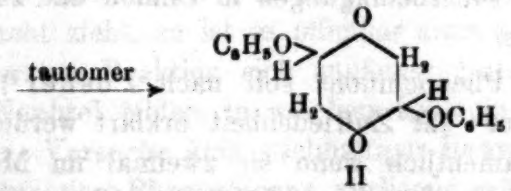
[3]) A. a. O. S. 124. [4]) A. a. O. S. 129.

„konjugierten", sondern an die Kohlenstoffdoppelbindungen des Chinons stattfinde.

7. Nach Posner[1]) addiert sich auch Phenol an die „konjugierten" Bindungen des Chinons, und durch Umlagerung des zunächst gebildeten Produktes (I) soll das Phenochinon (II) entstehen:



I



II

Diese Auffassung des so unbeständigen Phenochinons als Diphenoxydiketohexamethylen (II), die übrigens nicht von Posner sondern von Valeur[2]) herrührt, ist nach Posner[3]) wahrscheinlich, da das Phenochinon dem Thiophenochinon völlig analog ist und da das Phenol sich bei allen in Betracht kommenden Reaktionen dem Thiophenol gleich verhält. Auch soll sie nicht nur die Eigenschaften des Körpers, sondern auch die Farbe ungezwungener als die ältere Hemiacetalstruktur[4]) erklären. Nach dieser Auffassung vermag also freies Phenol sich an eine ungesättigte Verbindung zu addieren mit Entstehung eines C-Phenoxyderivates; während aber eine analoge Addition beim Thiophenol leicht vor sich geht, ist eine solche beim Phenol in keinem Falle gelungen. Es kann daher schon bei der am meisten in Betracht kommenden Reaktion von einer Analogie zwischen Phenol und Thiophenol keine Rede sein. Solche C-Phenoxyderivate sind indessen auf andere Weise dargestellt worden; im direkten Gegensatz zu dem so leicht dissoziierbaren Phenochinon zeigen sie sich aber stets als stabile Verbindungen. Nicht nur in dieser Beziehung, sondern auch

[1]) A. a. O. S. 91.
[2]) Ann. Chim. phys. [7] 21, 560.
[3]) A. a. O. S. 89.
[4]) Jackson u. Oenslager, Ber. 28, 1614.

in bezug auf das chemische Verhalten steht das Phenochinon mit der Valeur-Posnerschen Struktur im Widerspruch. Posner[1]) meint, daß eine solche Verbindung tautomer[2]) reagieren könnte; deshalb könne ein Natriumderivat der tautomeren Form (I) erhalten werden und deshalb werde Phenochinon durch Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur in Chinon und Phenylacetat zerlegt. Allein nach allen bekannten Analogien könnte eine Verbindung von der Konstitution des Diphenoxydiketohexamethylens ebenso wenig mit Natriumäthylat ein merotropisches Natriumderivat liefern, wie es mit dem Anhydrid unter den Versuchsbedingungen in Chinon und Phenylacetat zerfallen sollte.

Die Farbe des Phenochinons soll nach Posner[1]) „aus der chinoiden Struktur" zur Zufriedenheit erklärt werden, da die Ketogruppe, „namentlich wenn sie zweimal im Molekül vorkommt, eines der wichtigsten und häufigsten Chromophoren ist."[1]) Da aber p-Diketohexamethylen nicht farbig ist, so meint Posner[1]), daß die stärkere Farbe der betreffenden Produkte aus der Nachbarschaft der beiden C_6H_5O- oder C_6H_2S-, zu den CO-Gruppen abgeleitet werden kann. In betreff dieser Ansichten ist folgendes hervorzuheben: erstens, der Valeur-Posnerschen Konstitution kommt eine „chinoide" Struktur nicht zu; zweitens, die Farbe der Chinone wird durch das Vorkommen von vier Chromophoren, zwei C=C- und zwei CO-Gruppen, bedingt und drittens, nicht nur p-Diketohexamethylen, sondern sämtliche Derivate desselben sind farblos.[3])

Obwohl die zuerst von Jackson und Oenslager[4]) vorgeschlagene Konstitution des Phenochinons als ein Hemiacetalderivat viel besser als die Valeur-Posnersche Formel mit den Eigenschaften des Körpers übereinstimmt, ist sie jedoch

---

[1]) A. a. O. S. 91.

[2]) Auch Thiophenochinon soll tautomer reagieren: man sucht aber vergebens in der Abhandlung Posners nach einer Tatsache, die eine solche unwahrscheinliche Ansicht bestätigt.

[3]) Übrigens könnte eine Verbindung von der Hemiacetalstruktur farbig sein, denn dieselbe enthält nicht nur 2 Chromophore (C=C), sondern auch 2 Hydroxyl- und 2 C_6H_5O-Gruppen, daher 4 Gruppen, die in der aromatischen Reihe auxochrom wirken.

[4]) Ber. 28, 1614.

keineswegs befriedigend, denn eine Verbindung von solcher Struktur sollte eine weit größere Beständigkeit als das Phenochinon aufweisen. Jackson und Oenslager[1]) meinten, die Gegenwart von Hydroxyl in Phenochinon und dadurch die Hemiacetalstruktur in folgender Weise bewiesen zu haben: durch Zusammenbringen von Phenochinon und β-Natriumnaphtolat entsteht anscheinend dasselbe, sehr unbeständige, blaue Natriumderivat, das aus Chinon und Natriumphenolat gewonnen wurde. Wenn man aber die Leichtigkeit des Zerfalls des Phenochinons in Chinon und Phenol, und die stärker acidere Natur von Phenol im Vergleich mit β-Naphtol in Betracht zieht, so ist es offenbar nicht ausgeschlossen, daß bei der ersten Reaktion sich zunächst Natriumphenolat, Chinon und Naphtol bilden, in welchem Falle in Jackson und Oenslagers Versuche kein stichhaltiger Beweis für die Hemiacetalstruktur des Phenochinons vorliegen würde. Wenn überdies Chinon und Natriumphenolat sich zu einem unbeständigen Natriumadditionsprodukt vereinigen können, so liegt kein Grund vor, warum dasselbe Natriumprodukt sich durch Umsetzung eines lockeren Additionsprodukts (Phenochinon) und Natriumnaphtolat nicht direkt bilden sollte. Es können aber nicht nur halogenierte o- und p-Chinone, dem Phenochinon ähnliche, lockere, farbige Additionsprodukte mit Verbindungen geben, bei denen eine Addition an das Carbonyl- oder Äthylensystem der Chinone konstitutiv ausgeschlossen ist[2]), sondern die Chinone sind allgemein fähig, mit Säuren und gewissen Metallhalogeniden lockere Additionsprodukte zu bilden, „deren Farbe regelmäßig bedeutend tiefer ist als die der freien Chinone.“[3]) Die Auffassung des Phenochinons, sowie des Thiophenochinons und ähnlicher Verbindungen, als aus den

[1]) Ber. 28, S. 1617.

[2]) Jackson, Amer. Chem. Journ. 31, 107; 34, 441.

[3]) K. H. Meyer, Ber. 41, 2569. Meyer (2571) hebt hervor, daß das Chinon in diesen Chinonsalzen keine formulierbare Änderung erfahren hat. Willstätter und Piccard (daselbst 41, 1458) nehmen an, daß bei der Phenochinonbildung der Zusammenhalt des Körpers durch die Partialvalenzen der Sauerstoffatome des Chinons und die der Hydroxylgruppen des Phenols vermittelt wird. Es ist dies eine experimentell unbegründete Annahme, die zum Verständnis der Erscheinung nichts beiträgt.

Komponenten bestehende, lockere Additionsprodukte, deren Struktur nicht numerisch durch Änderungen der Valenzen zum Ausdruck kommen kann, d. h. sogenannte Doppelmoleküle[1]), ist die einzige, die mit den Eigenschaften dieser Klasse von Verbindungen übereinstimmt.

Im Vorhergehenden wurde darzutun versucht, wie die Berücksichtigung des chemischen Potentials und der bei den Umsetzungen auftretenden Entropieverhältnisse des Chinons zum Verständnis des so eigenartigen chemischen Verhaltens führt und gleichzeitig, daß der Versuch Thieles und Posners, dasselbe vom Standpunkte der Partialvalenzhypothese aus zu erklären zu Schlüssen führt, die teils mit dem Experiment im Widerspruch stehen, teils einander widerstreiten und teils völlig unhaltbar sind. Es ist nicht nur die Behauptung, daß sich unter Zugrundelegung der Thieleschen Hypothese der Partialvalenz „ein einheitliches Bild für alle bisher bekannten Reaktionen“[2]) der Chinone gewonnen werden kann, durchaus unbegründet, sondern gerade bei diesem Gebiete liegt ein weiterer Beweis vor, daß diese unreifen Spekulationen ebenso wenig in der aromatischen wie in der aliphatischen Reihe[3]) zur Erklärung der Tatsachen dienen können.

---

[1]) Kekulé, Ann. Chem. **106**, 141; Michael, Ber. **34**, 4028; **39**, 2570.

[2]) Posner, Ann. Chem. **336**, 86. Vgl. auch Schmidt, „Über Chinone“, S. 28.

[3]) Vgl. Michael, dies. Journ [2] **60**, 467; **68**, 503 u. 521; **75**, 119; Erlenmeyer, jun., Ann. Chem. **316**, 43; dies. Journ. [2] **65**, 346; Hinrichsen, Ann. Chem. **336**, 168, 323; Vorländer, das. **345**, 206.

Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

I. Zur Kenntnis des Naphtolgelbs S;

von

H. Finger.

Durch Reduktion nur einer Nitrogruppe des Naphtolgelbs können die beiden isomeren Säuren $C_{10}H_4\overset{1}{O}H\overset{2}{N}H_2\overset{4}{N}O_2\overset{7}{S}O_3H$ und $C_{10}H_4\overset{1}{O}H\overset{2}{N}O_2\overset{4}{N}H_2\overset{7}{S}O_3H$ entstehen; beide sind bekannt. Die eine ist von Lauterbach[1]) durch Reduktion des Farbstoffs mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten worden, die andere entsteht durch Reduktion mit Schwefelalkali und ist eine geeignete Komponente für nachchromierbare Azofarbstoffe.[2]) Der letztere Umstand läßt von vornherein den Schluß zu, daß in ihr die Stellung $\overset{1}{O}H\overset{2}{N}H_2$ vorhanden ist; die durch Reduktion in saurer Lösung erhaltene Lauterbachsche Säure ist dann die Säure $C_{10}H_4\overset{1}{O}H\overset{2}{N}O_2\overset{4}{N}H_2\overset{7}{S}O_3H$, indessen stand ein exakter direkter Beweis bisher aus.

Schon vor mehreren Jahren wurden auf meine Veranlassung diesbezügliche Versuche in Angriff genommen, die jedoch damals durch den betreffenden Herrn nicht zum Abschluß gelangten; mitteilenswert ist von dessen Ergebnissen nur eine verbesserte Darstellungsmethode der Säure und die Feststellung der Tatsache, daß aus der Nitroamidosäure durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure die gleiche 2, 3-Dichlor-1,4-Naphtochinon-7-sulfonsäure entsteht, wie sie bereits von anderer Seite aus Naphtolgelb S erhalten wurde.[3])

In neuerer Zeit ist es mir gelungen, in Gemeinschaft mit den Herren E. Bretsch und W. Zeh den Beweis für die

---

[1]) Ber. 14, 2028 u. ff. [2]) D. R. P. 189513, Kl. 22 a.
[3]) Dies. Journ. [2] 37, 181.

Stellung der Substituenten in der Lauterbachschen Säure zu führen. Durch geeignete Diazotierung hat sich eine feste Diazoniumverbindung gewinnen lassen, die beim Verkochen mit Alkohol und Kupferpulver das Kupfersalz einer bisher nicht bekannten Nitronaphtolsulfonsäure ergab; durch Reduktion dieser wurde eine Amidonaphtolsulfonsäure gewonnen, die in gleicher Weise wie $C_{10}H_6OHNH_2$ sich in alkalischer Lösung an der Luft intensiv grün färbt[1]) und die bei Kondensation mit Nitrosodimethylmetaamidophenol einen Oxazinfarbstoff liefert.[2])

Es kann hiernach nicht zweifelhaft erscheinen, daß die Konstitution der Säure der Formel $C_{10}H_5\overset{1}{O}H\overset{2}{N}H_2\overset{7}{S}O_3H$ entspricht und damit ist auch die oben angenommene Konstitution der Lauterbachschen Säure bewiesen.

Von experimentellen Befunden seien hier nur kurz die wichtigsten gegeben.

Nitroamidonaphtolsulfonsäure von Lauterbach.

Die Darstellungsweise, wie sie Lauterbach selbst angibt, ist unzweckmäßig, da hierbei sehr viel Diamidonaphtolsulfonsäure[3]) gebildet wird. Bewährt hat sich folgendes Verfahren, das zwar ein nur undeutlich kristallinisches Produkt, aber dieses in fast theoretischer Ausbeute liefert.

Die gut gekühlte salzsaure Lösung des Farbstoffs wird mit frisch bereiteter kalter Lösung der theoretischen Menge Zinnchlorür unter lebhaftem Schütteln versetzt; die Nitroamidosäure scheidet sich rasch als feiner citronengelber Niederschlag aus. Zur Reinigung kann man in Ammoniak lösen und aus der blutrot gefärbten Flüssigkeit mit Salzsäure die Säure wieder fällen. Ganz aschefrei erhält man die Verbindung durch Lösen in konzentriertem Ammoniak, Fällen des Ammonsalzes mit Alkohol und Äther, Zerlegen mit Salzsäure und Auswaschen mit destilliertem Wasser; schon gewöhnliches Leitungswasser rötet die sehr alkaliempfindliche Säure beträchtlich. Umkristallisieren der Rohsäure aus kalt gesättigter

[1]) Ann. Chem. 183, 248 u. 211, 55.
[2]) D. R. P. 77120.
[3]) S. auch Ber. 32, 231 ff.

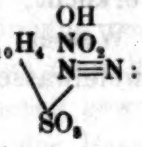
wäßriger Phenollösung gibt ebenfalls analysenreines Material, jedoch nicht ohne erhebliche Verluste. Bei höherer Temperatur zersetzt sich die Säure, so daß ein Schmelzpunkt nicht zu bestimmen ist.

	Berechnet für $C_{10}H_4NO_2NH_2OHSO_3H$:	Gefunden:
C	42,22	42,31 %
H	2,84	3,01 „
N	9,88	9,91 „
S	11,28	11,28 „.

Diazoniumverbindung.

10 g gut getrocknete Nitroamidosäure wurden mit 100 ccm absolutem Alkohol feinstens verrieben, dann 15 g rauchende Salzsäure zugegeben und zum Sieden erhitzt; zur siedenden Mischung fügt man 7 g Amylnitrit auf einmal zu. Sofort entsteht eine klare Lösung und bald darauf scheidet sich die Diazoniumverbindung als hellgelbes Pulver ab; längeres Verweilen des Niederschlags unter der Mutterlauge liefert gute, bräunlich gefärbte Kriställchen. In Wasser ist die Diazoniumverbindung sehr leicht löslich.

Zur Bestimmung des Diazostickstoffs zersetzt man im Kohlensäurestrom durch Verkochen unter Zusatz von Kupferpulver und fängt den Stickstoff über Kalilauge auf.



Berechnet für $C_{10}H_4$(OH)(NO_2)($N{\equiv}N$:)(SO_3)	Gefunden:	
	I.	II.
N = 9,51	9,40	9,47 %.

Die beim Verkochen jedenfalls entstehende Dioxynitrosulfonsäure wurde bisher nicht isoliert.

2-Nitro-1-naphtol-7-sulfonsäure.

Zur Darstellung dieser Verbindung kann verschieden gearbeitet werden.

Man erhitzt die mit absolutem Alkohol übergossene Diazoniumverbindung unter Zusatz von Kupferpulver bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung, filtriert rasch noch heiß und engt das Filtrat ziemlich weit ein; man verdünnt nun mit

Wasser und erhält beim wiederholten Konzentrieren der Flüssigkeit grüngelbe Nädelchen eines Kupfersalzes; nach dem Umkristallisieren aus Wasser zeigt dieses die Formel $(C_{10}H_5NO_2OHSO_3)_2Cu.5H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	34,78	34,97	— %
H	3,21	3,48	— „
N	4,07	4,15	4,02 „
Cu	9,22	9,15	9,05 „
Kristallwasser	13,05	13,29	13,17 „.

Durch Zerlegen des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff in schwach salzsaurer Lösung bei 70° und weitgehendes Eindampfen des Filtrats erhält man dann die freie Säure in Form feiner citronengelber Nädelchen. Zum Zweck der Analyse wurde mit Alkohol-Äther gewaschen, dann erst über Kali im Vakuum und zuletzt kurze Zeit im Dampftrockenschrank getrocknet.

Berechnet für $C_{10}H_5NO_2OHSO_3H.1H_2O$:	Gefunden: I.	II.
N = 4,89	4,82	4,73 %.

Rascher erhält man die Säure nach folgender Arbeitsweise.

10 g Diazoniumverbindung werden mit 100 ccm Alkohol absol. und 3 g Naturkupfer C verkocht; der Alkohol wird im Vakuum verdampft, der mit Wasser und Salzsäure aufgenommene Rückstand mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

2-Amido-1-Naphtol-7-sulfonsäure.

5 g Nitronaphtolsulfonsäure löst man in 50 g 16-prozent. Salzsäure und reduziert dann in der Hitze mit 18 g Zinnchlorür. Das Reduktionsprodukt fällt beim Erkalten in farblosen Nadeln aus; man kristallisiert aus heißem Wasser um.

Berechnet für $C_{10}H_5OHNH_2SO_3H.2H_2O$:		Gefunden:
C	43,64	43,97 %
H	4,73	4,21 „
N	5,09	5,02 „
S	11,64	11,88 „
Kristallwasser	13,09	12,63 „.

Wie schon erwähnt, färbt sich die alkalische Lösung der Säure an der Luft intensiv dunkelgrün.

Zur Darstellung des Oxazinfarbstoffes werden 26 Teile Natriumsalz der Säure in der hundertfachen Menge Wasser gelöst und dann unter Zugabe von 23 Teilen Nitrosodimethyl-m-amidophenolchlorhydrat zum Sieden erhitzt, bis die Farbe rein blau ist.

Nach Hinzufügen von 25 Teilen Natriumacetat wird weiter gekocht, bis eine Probe auf Zusatz von Kochsalz und Essigsäure messinggelbe Kriställchen ausscheidet.

Wolle wird im sauren Bad intensiv blau gefärbt, Baumwolle bleibt weiß.

II. Über Chinolinderivate des 1,5-Naphtylendiamins: ein Fall von Hydrolyse in Eisessiglösung;

von

H. Finger und C. Spitz.

Die Untersuchung von Chinolinderivaten des 1,5-Naphtylendiamins ließ uns die merkwürdige Beobachtung machen, daß die Diacetylverbindung des Py-$\alpha\alpha'$-dimethyl-Py-$\gamma\gamma'$-dioxy-1,5-naphtochinolins bei dem Versuche der Kristallisation aus reinem, durch Ausfrieren gewonnenem Eisessig unter Hydrolyse in das Diacetat der Base übergeht. Im folgenden sind die in Frage stehenden Körper, sowie einige weitere Chinolinabkömmlinge des 1,5-Naphtylendiamins kurz beschrieben; ausführlichere Angaben, sowie die analytischen Belege sind in der Dissertation des Herrn C. Spitz[1]) zu finden.

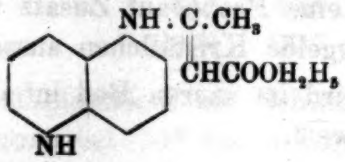
Py-$\alpha\alpha'$-dimethyl-Py-$\gamma\gamma'$-dioxy-1,5-naphtochinolin wird aus 1,5-Naphtylendiamin und Acetessigester leicht erhalten; Zwischenprodukt ist der 1,5-Naphtylendiaminodicrotonsäureester.

---

[1]) C. Spitz, Chinolinderivate des 1,5-Naphtylendiamins (Darmstadt 1908).

1,5-Naphtylendiamin[1]) wird in einer etwas größeren, als zur Lösung bei Zimmertemperatur ausreichenden Menge Acetessigester unter Schütteln gelöst. Nach etwa eintägigem Stehen hat sich der Ester in fast chemisch reinem Zustande in silberglänzenden Blättchen abgeschieden; zum Überfluß kann man aus Alkohol umkristallisieren. Schmelzpunkt 178° bis 179°.

Die Analyse ergab Werte, die für die Formel



$C_2H_5OOCHC{=}C.CH_3$

gut stimmten.

Zur Überführung in das Chinolinderivat wird der Ester im Ölbad allmählich bis 240° erhitzt. Unter Schäumen beginnt bei 220° die Abspaltung des Alkohols in fast theoretischer Menge; bei 240° erstarrt der Rückstand zu einer festen Masse, die nach dem Auskochen mit Alkohol, Lösen in heißer verdünnter Lauge und Wiederfällen mit Essigsäure ein noch nicht ganz analysenreines Produkt liefert. Die Rohbase wird zunächst mit Pyridin und Acetanhydrid durch Kochen in Lösung gebracht; beim Erkalten fallen gelbliche Kriställchen aus, die, aus heißem Essigsäureanhydrid umkristallisiert, bei 258° schmolzen. Die Analysenwerte sprechen für das Vorhandensein einer Diacetylverbindung.

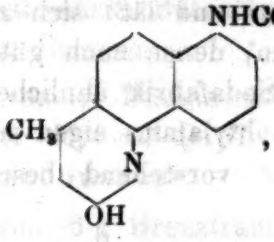
Versucht man, statt des Anhydrids der Essigsäure diese selbst (als Eisessig) zur Kristallisation zu verwenden, so tritt beim Erhitzen zunächst Lösung ein, dann aber fällt plötzlich ein fast weißer Körper aus, der nichts anderes als das Diacetat der Base ist. Hierfür spricht nicht nur die Analyse, sondern auch die Tatsache, daß beim Erhitzen auf 130°—170° im Trockenschrank genau die 2 Mol. entsprechende Menge Essigsäure entweicht und nunmehr analysenreines Naphto-

---

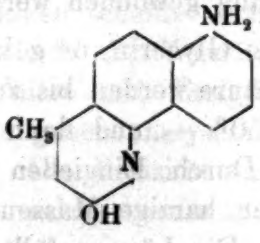
[1]) Für freundliche Überlassung der Base sind wir der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu lebhaftem Dank verpflichtet.

carbostyril hinterbleibt; zu letzterem gelangt man auch durch Lösen des Diacetats in Alkali und Fällen mit Essigsäure.

Versuche, zu dem isomeren Py-$\alpha\alpha'$-dioxy-Py-$\gamma\gamma'$-dimethyl-1,5-Naphtodichinolin über das Bisacetessig-1,5-naphtylendiamid zu gelangen, führten zwar leicht zu letzterem Körper, jedoch konnte nur halbseitiger Ringschluß erzielt werden. Zunächst bildet sich unter Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Kondensationsmittel ein Körper der Konstitution



der dann aber bei weiterem Erhitzen unter Verlust des Restes der Acetessigsäure in das 5-Amino-Py-α-Oxy-γ-methyl-1-naphtochinolin



übergeht.

Zur Darstellung des Bisacetessig-1,5-naphtylendiamids wird 1,5-Naphtylendiamin mit etwa der vierfachen Menge Acetessigester bis etwa 160° erhitzt. Nach dem Wegnehmen der Flamme scheidet sich ein rötliches kristallinisches Produkt aus, das mit Alkohol-Äther gewaschen und dann zweckmäßig aus Acetessigester umkristallisiert wird. Der Körper zersetzt sich beim Versuch, den Schmelzpunkt zu bestimmen.

Die Analyse bestätigt die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}N_2O_4$.

Wie schon oben erwähnt, läßt sich mit konzentrierter Schwefelsäure halbseitiger Ringschluß erzielen; dieser Vorgang findet in der Kälte oder bei kurzem Erhitzen auf 80° statt, geht man mit der Temperatur bis auf 160°, so bildet sich das Aminocarbostyril; nur letzteres soll hier kurz beschrieben werden.

Die Reindarstellung geschieht durch Eingießen der erkalteten schwefelsauren Lösung in Ammoniakwasser oder Natriumacetatlösung, mehrmaliges Auswaschen des Niederschlags mit ganz verdünnter Lauge und Alkohol von 96 %, schließlich durch Umkristallisieren aus Amylalkohol.

Die derben gelblichen Kristalle schmelzen noch nicht bei 300°. In der angeführten Dissertation sind beschrieben eine Diacetylverbindung, ein Benzoyl- und ein Benzylidenderivat. Die Base ist diazotierbar und läßt sich zur Herstellung von Azofarbstoffen verwenden, denen nach gütiger Mitteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik ähnliche Nüancen wie den Azofarbstoffen des α-Naphtylamins eigen sind.

Die Muttersubstanz vorstehend beschriebener Naphtocarbostyrile das

1,5-Naphtodichinolin

kann unschwer aus Naphtylendiamin, Glycerin und Arsensäure in schwefelsaurer Lösung gewonnen werden.

15 g Diamin, 64 g Glycerin, 64 g konzentrierte Schwefelsäure und 24 g Arsensäure werden bis zum Eintreten lebhafter Reaktion — gegen 150° — und dann noch einige Stunden ang weiter erhitzt. Durch Eingießen des Kolbeninhalts in 1 Liter Wasser werden harzige Massen von geringem Basengehalt ausgeschieden. Die Lösung fällt man mit Ammoniak, zieht den getrockneten Niederschlag im Extraktionsapparat mit Kohlentetrachlorid aus, destilliert dieses ab und kristallisiert aus Alkohol um. Die gelblichen Kriställchen schmelzen bei 217°—217,5°. Die Base selbst, sowie ein Dichlorhydrat und Dinitrat wurden analysiert.

Oxydation mit Kaliumpermanganat ergab α-β-Pyridindicarbonsäure mit ihren charakteristischen Merkmalen.

Unterwirft man 1,5-Naphtylendiamin dem Döbner-Millerschen Verfahren, so entsteht das entsprechende

Py-$\alpha\alpha'$-Naphtodichinaldin.

Angewendet werden zweckmäßig 10 g Diamin, 25 g Paraldehyd und 50 g konzentrierte Salzsäure; das Gemisch wird etwa 3—4 Stunden lang auf 100°—110° erhitzt. Durch Aus-

kochen des Rückstandes mit heißem Wasser, Fällen der Lösung mit Ammoniak, Darstellung des Chlorhydrats mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung, Diazotieren unveränderten Diamins, Verkochen und Entfernen des gebildeten Naphtols mit Alkali erhält man schließlich ein Produkt, das aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 238°—240° kristallisiert und entsprechende Analysenwerte zeigt.

Ein gelbes Monopikrat, $C_{18}H_{14}N_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$, entsteht durch Fällen der salzsauren Basenlösung mit Pikrinsäure; zur Kristallisation dient Eisessig.

Kondensation von 1,5-Diamin mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure liefert Py-$\alpha\alpha'$-Diphenyl-1,5-Naphtodichinolin-Py-$\gamma\gamma'$-dicarbonsäure.

Zur Lösung von 6 g Brenztraubensäure und 7 g Benzaldehyd in absolutem Alkohol läßt man bei der Temperatur des siedenden Wasserbades unter Anwendung des Rückflußkühlers die alkoholische Lösung von 4 g Diamin zutropfen. Bei andauerndem Erhitzen scheidet sich im Verlauf mehrerer Stunden die Dicarbonsäure ab; Waschen mit Alkohol, Lösen in Sodalösung und Fällen mit Essigsäure, schließlich Kristallisation aus Pyridin geben analysenreine Substanz in Form hellgelber Nädelchen. Die Basizität wurde durch Darstellung und Analyse des Silbersalzes bestimmt.

III. Einwirkung von aromatischen Mercaptiden auf α-Chloracetessigester;

von

H. Finger und O. Hemmeter.

Fügt man zu in Alkohol gelöstem Phenylmercaptannatrium die einem Äquivalent entsprechende Menge α-Chloracetessigester, so scheidet sich Kochsalz ab; die überstehende Flüssigkeit färbt sich gelbrot. Durch Eingießen letzterer in Wasser erfolgt Abscheidung eines mit öligen Produkten durchsetzten

gelblichen festen Körpers; Waschen mit verdünntem Alkali und mehrmaliges Kristallisieren aus Alkohol liefert nunmehr farblose Kriställchen vom Schmelzp. 61°—62°; Wasser löst nicht, leicht lösen die meisten organischen Solventien. Beim Erhitzen des Körpers mit alkoholischem Natron bildet sich Phenylmercaptannatrium, aus dem nach Zugeben von Salzsäure und Destillieren mit Wasserdampf reines Phenylmercaptan gewonnen wird.

Die Analysenwerte sind:

$$S = 29{,}6, \quad H = 4{,}5, \quad C = 65{,}5\,\%.$$

Die Substanz ist demnach als das bekannte Diphenyldisulfid anzusehen.

Unter ähnlichen Bedingungen bildet sich aus p-Tolylmercaptannatrium und α-Chloracetessigester das Ditolyldisulfid vom Schmelzp. 46°.

Nimmt man an, daß die Reaktionen nach dem einfachen Schema:

$$2\,ArSNa + 2\,CH_3COCHClCOOR =$$
$$2\,NaCl + ArS{-}SAr + \begin{array}{l} CH_3COCH.COOR \\ \quad\quad\quad\;\, | \\ CH_3COCH.COOR \end{array}$$

verlaufen, so müßte die Bildung von Diacetbernsteinester nachweisbar sein; diesem Zwecke dienen folgende Versuche.

Die bei der Reaktion entstehende gelbrote alkoholische Flüssigkeit wird zunächst durch Schütteln mit konzentrierter Pottaschelösung von Chloracetessigester befreit; gleichzeitig scheidet sich hierbei das Disulfid ab; die überstehende rote alkoholische Lösung wird zunächst mit verdünnter Kalilösung längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt; hierbei verdunstet der Alkohol und eine geringe Menge Öl scheidet sich aus. Die alkalische, vom Öl getrennte Lösung scheidet nunmehr beim Einrühren fester Pottasche einen mit rotem Öl durchtränkten Kristallbrei ab; ersteres wird auf der Nutsche entfernt, dann wäscht man die Kristalle mit konzentrierter Pottaschelösung aus und kristallisiert wiederholt aus wenig Wasser um. Nunmehr wird wieder gelöst und mit Salzsäure versetzt; es fallen weiße Flocken aus, die nach wiederholtem Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser den Schmelzpunkt 85°—88° zeigen. Die wäßrige Lösung des Produktes zeigt, analog der

des festen β-Diacetbernsteinsäureesters vom Schmelzp. 89°, beim Erwärmen mit Eisenchlorid Braunfärbung. Erhitzen der festen Masse mit trocknem Ammoncarbonat gibt Dämpfe, die einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn röten.

Das oben genannte, vom Kristallbrei getrennte Öl wird mit Äther aufgenommen und dann in die Lösung Ammoniak eingeleitet. Der vermutlich aus unreinem Dimethylpyrroldicarbonester bestehende, teils harzige Niederschlag gibt, mit Zinkstaub erhitzt, ebenfalls Dämpfe, die bei einem in Salzsäure getauchten Fichtenspahn Rötung hervorrufen.[1])

Wenn auch die Substanzmengen zur Analyse nicht mehr ausreichten, so dürften doch die angegebenen Reaktionen als beweisend für die Bildung des Diacetbernsteinesters angesehen werden.

IV. Über Benzolazosalicylsäure mit paraständigem Carboxyl;

von

H. Finger und E. Wilner.

Salicylsäureazofarbstoffe mit zur Azogruppe paraständigem Carboxyl können aus der Amidosalicylsäure

$$C_6H_3{}^{3}OH{}^{1}COOH{}^{4}NH_2$$

gewonnen werden.[2]) Nachstehend sind Versuche beschrieben, die zum einfachsten, unseres Wissens bisher unbekannten Vertreter dieser Farbklasse, der Benzolazosalicylsäure,

$$C_6H_5N{=}{}^{1}NC_6H_3\begin{cases}COOH\cdot{}^{4}\\OH\cdot{}^{3}\end{cases},$$

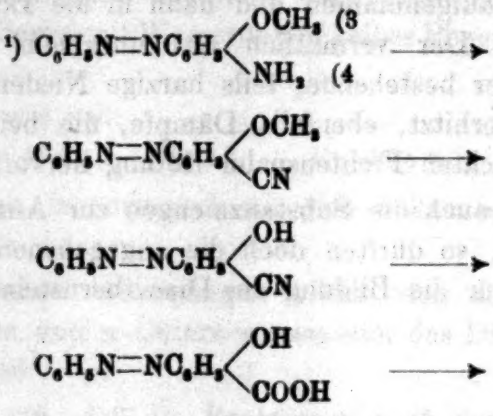
führen sollten. Es gelang nicht ganz, von dem betreffenden Nitril der Säure zu befreien, jedoch konnte die Fähigkeit,

[1]) Vergl. Ber. 18, 1564.

[2]) Vergl. z. B. Pat. 51504 u. 58271, Kl. 22.

Chromlacke auf der Faser zu bilden, wohl erwiesen werden, da die Anwesenheit des Nitrils hier nicht störend wirkt.

Die Reihe der Operationen, mit Hilfe deren es gelang, zu einer leidlich reinen Verbindung zu kommen, wird durch folgende Formeln veranschaulicht:



4-Cyan-3-methoxy-1-azobenzol.

Benzolazo-o-anisidin wird in üblicher Weise in salzsaurer Lösung diazotiert und die Diazolösung in die entsprechende Menge Kaliumkupfercyanürlösung allmählich eingegossen; beim Erwärmen auf 60°—70° scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag ab, der mit Wasser gut gewaschen wird.

Zur Reinigung des Rohnitrils wird am besten Vakuumdestillation oder Destillation in lebhaftem Kohlensäurestrom angewendet. Die übergehende Masse erstarrt zu roten zusammengebackenen Nadeln von charakteristischem Geruch.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O$:	Gefunden:
C = 70,52	70,34 %
H = 5,09	5,31 „ .

4-Cyan-3-oxy-1-azobenzol.

Zur Entmethylierung der Methoxyverbindung wird mit der siebenfachen Menge Aluminiumchlorid verrieben[2]) und mit Kohlentetrachlorid eine Stunde lang am Rückflußkühler

---

[1]) Ber. 36, 4096. [2]) Ber. 25, 3531.

erhitzt. Der nach dem Behandeln mit Salzsäure hinterbleibende Rückstand wird in Alkali gelöst, event. die Lösung filtriert und dann mit Salzsäure angesäuert. Als Kristallisationsmittel für den entstehenden Niederschlag hat sich Natriumacetatlösung bewährt; leider ist die Notiz über den Schmelzpunkt der rotgelbe Nädelchen bildenden Substanz nicht zu finden und Material nicht mehr zur Hand.

Berechnet für $C_{13}H_9N_3O$:	Gefunden:
N = 18,8	17,91 %.

Das Oxynitril ist sehr schwer verseifbar, nach zwanzigstündigem Kochen mit alkoholischem Kali waren immer noch etwa 10 % unverändert.[1]) Bei der sehr geringen Menge noch verfügbarer Substanz mußte von einer völligen Reindarstellung der Carbonsäure bisher abgesehen werden. Ein etwa 90prozent. Präparat wurde durch Verdünnen der Verseifungsflüssigkeit mit Wasser, Fällen der Säure mit Salzsäure und Kristallisieren des tiefrot gefärbten Produktes aus Alkohol gewonnen; auf chromgebeizter Wolle erzeugt der Farbstoff einen altgoldfarbigen Lack, in der Nuance merklich verschieden von dem mittels der bekannten isomeren Benzolazosalicylsäure erhaltenen Chromlack.

[1]) Aus einer N-Bestimmung berechnet.

V. Zur Kenntnis perhydrierter Chinoline;

von

H. Finger und W. Breitwieser.

(Vorläufige Mitteilung.)

Gelegentlich einer Untersuchung im Benzolkern cyansubstituierter Toluchinoline machten wir die Beobachtung, daß das bisher unbekannte a-Cyan-p-toluchinolin bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol unter völliger Entfernung der Cyangruppe zu Dekahydro-p-toluchinolin reduziert wurde; p-Toluchinolin selbst kann unter Anwendung des genannten Reduktionsmittels nicht in die Dekahydroverbindung verwandelt werden.[1])

Die Untersuchung wurde auf weitere Cyanchinoline ausgedehnt und ein gleiches Verhalten zunächst beim a-Cyano-toluchinolin konstatiert; andere Versuche sind noch im Gange, über sie wird der eine von uns demnächst berichten.

a-Cyan-p-toluchinolin.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung dieses Körpers diente das von Nölting und Trautmann[2]) beschriebene a-Amido-p-toluchinolin. Aus der in üblicher Weise dargestellten Diazolösung erhält man mit Kaliumkupfercyanür zunächst eine in braunroten, manchmal kristallinischen Massen sich abscheidende kupferhaltige Doppelverbindung, die mit Cyankaliumlösung zerlegt werden kann, wobei das Cyantoluchinolin zurückbleibt; später wurde vorgezogen, durch trockene Destillation das Cyanderivat direkt annähernd rein zu gewinnen.

Zum Zweck der Analyse kann entweder so verfahren werden, daß die Cyanbase in Äther gelöst und mit Salzsäure

---

[1]) Vergl. Bamberger, Ber. 22, 858; 23, 1139.

[2]) Ber. 23, 3657.

als Chlorhydrat gefällt wird; das Chlorhydrat wird dann mit Ammoniak zerlegt, die Base mit Wasserdämpfen destilliert und wiederholt aus Benzin umkristallisiert. Bei dem durch trockene Destillation erhaltenen Produkt genügte zweimaliges Umkristallisieren aus Benzin.

Die so erhaltenen farblosen Kriställchen der Base zeigen einen eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch und schmelzen bei 104°—105°. Eine nähere Beschreibung ihrer verschiedenen Salze erübrigt sich an dieser Stelle. Eine Verseifung zur entsprechenden Carbonsäure ist bisher nicht gelungen, ein Resultat, das in Anbetracht der zu erwartenden sterischen Hinderung nicht auffallen konnte.

Berechnet für $C_{11}H_8N_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 78,51	78,31	78,02 %
H = 4,79	4,92	4,99 „
N = 16,70	16,79	16.75 „.

Reduktion zu Dekahydro-p-toluchinolin.

In die Lösung von 7 g Nitril in 230 g absol. Alkohol werden unter Erhitzen am Rückflußkühler allmählig 30 g Natrium eingetragen und in den Kolbeninhalt dann nach Verdünnung mit Wasser ein Dampfstrom eingeleitet. Die übergehende Hydrobase kann durch Eindampfen mit Salzsäure als Chlorhydrat gewonnen werden; die weitere Reinigung kann so erfolgen, daß die durch Alkali in Freiheit gesetzte Base mit Äther aufgenommen und dann nochmals durch Fällen mit Salzsäuregas in das Chlorhydrat verwandelt wird. Dieses gibt dann nach zweimaligem Umkristallisieren aus Acetonitril mit Alkali die leicht ätherlösliche Base. Der Siedepunkt liegt bei 222°—225° (750 mm B.); durch Einstellen in Eiswasser erstarrt sie; der Schmelzpunkt ist 44°.

Analyse des sehr schwer verbrennlichen Chlorhydrats.

Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2Cl$:	Gefunden: I.	II.
N = 7,40	7,26	— %
C = 63,28	62,5	62,03 „
H = 10,63	10,2	10,14 „
Cl = 18,69	18,43	18,71 „.

Die Base liefert mit Phenylsenföl leicht das entsprechende Thioharnstoffderivat, das, aus Alkohol kristallisiert, den Schmelzpunkt 138° zeigt.

Berechnet für $C_{17}H_{24}N_2S$:	Gefunden:
C = 70,75	70,88 %
H = 8,39	8,1 „
N = 9,74	9,9 „
S = 11,12	10,77 „.

Zum Vergleich wurde aus Tetrahydrotoluchinolin durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor ein Dekahydrotoluchinolin mit den völlig gleichen Eigenschaften, wie sie oben genanntes Produkt besitzt, dargestellt; nur zeigte der Schmelzpunkt des daraus gewonnenen Thioharnstoffs eine kleine Abweichung, obwohl die Analyse auch hier genaue Werte ergab.

Die Base soll ferner nach dem Ipatiewschen[1]) Verfahren dargestellt werden.

---

[1]) Ber. 41, 991.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Über das Atomgewicht des Palladiums;

von

A. Gutbier.

II. Mitteilung: Die Analyse des Palladosamminbromids;

von

A. Gutbier, P. Haas und H. Gebhardt.

In der ersten Abhandlung[1]) habe ich kürzlich in Gemeinschaft mit A. Krell und M. Woernle über Analysen des Palladosamminchlorids, die nach zwei durchaus verschiedenen Verfahren ausgeführt worden waren, berichtet und mitteilen können, daß die beiden Bestimmungsmethoden für den Palladiumgehalt der analysierten Verbindung Resultate geliefert haben, die ganz gegen unsere Erwartung vorzüglich übereinstimmten. Es wurde daher kein Bedenken getragen, die beiden Bestimmungsreihen mit einander zu vereinigen. Wir fanden so, daß 18,62901 g Palladosamminchlorid 9,38790 g oder 50,393 % Palladium enthielten. Unter Annahme der von der internationalen Atomgewichtskommission für 1908 vorgeschlagenen Werte — H = 1,008, N = 14,01 und Cl = 35,45 — wurde das Atomgewicht des Palladiums aus den zehn von uns als gültig anerkannten Bestimmungen zu $106{,}6_{35}$ berechnet.

Während der Drucklegung dieser ersten Mitteilung hat die internationale Atomgewichtskommission ihren Bericht für 1909 veröffentlicht[2]) und das Atomgewicht des Chlors zu 35,46 angenommen.

Da durch diesen neuen Wert für Chlor auch das Atomgewicht des Palladiums, soweit es sich aus den Analysen des

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 235 (1909).

[2]) Vgl. z. B. dies. Journ. [2] 79, 75 (1909).

Palladosamminchlorids ableitet, verändert wird, haben wir die Resultate der in der ersten Abhandlung mitgeteilten Bestimmungen auf die für das Jahr 1909 zur Annahme empfohlenen Zahlen H = 1,008, N = 14,01 und Cl = 35,46 umgerechnet und so zu $106{,}6_{55}$ gefunden.

In der vorliegenden Mitteilung soll nun kurz über Analysen von Palladosamminbromid berichtet werden, dessen Metallgehalt zwecks Erlangung von neuem und unabhängigen Zahlenmaterial durch P. Haas[1]) und H. Gebhardt[2]) ermittelt worden ist.[3])

Als Ausgangsmaterial zu diesen neuen Untersuchungen diente dasselbe chemisch reine Palladium, das schon zur Reindarstellung von Palladosamminchlorid verwendet worden war. Ich habe über den Reinheitsgrad des für uns von W. C. Heraeus in Hanau dargestellten Materials bereits eingehend berichtet und kann, da die für diese Neubestimmungen angestellten Prüfungen das früher erhaltene Resultat durchaus bestätigten, auf meine Angaben[4]) verweisen.

Da wir über relativ große Mengen des kostbaren Metalls verfügten, konnten wir auch in diesem Falle bei der Reindarstellung des Analysenmaterials äußerst verschwenderisch vorgehen. Das Endprodukt bestand aus nur 16—20% der berechneten Menge an Palladosamminbromid.

Das zu der vorliegenden Untersuchung ausschließlich verwendete Wasser war folgendermaßen gereinigt worden: Man ließ das vom Laboratorium gelieferte destillierte Wasser zunächst 8—14 Tage lang in einer etwa 8 l fassenden Flasche

---

[1]) Vgl. dessen Inaug.-Dissert., Erlangen 1908.

[2]) Vgl. dessen Inaug.-Dissert., Erlangen 1908.

[3]) Leider haben sich, wie bereits — dies. Journ. [2] 79, 237 (1909) — erwähnt worden ist, alle anderen Palladiumverbindungen, die ich analysieren zu können gehofft hatte, für Atomgewichtsbestimmungen als unbrauchbar erwiesen.

[4]) Dies. Journ. [2] 79, 240 (1909).

über chemisch reinem Kalk[1]) stehen und destillierte es hierauf in kleinen Portionen und unter Verwendung eines Glaskühlers aus einer Platinretorte fraktioniert ab. Der Mittellauf wurde mit etwas Kaliumpermanganat versetzt und ein zweites Mal aus der Platinretorte, und zwar mittels eines Quarzkühlers fraktioniert destilliert. Auch hierbei wurde natürlich nur das zweite Drittel des Destillats gesammelt und vorläufig in großen, braunen, mit Glasstöpseln und Glaskappen versehenen Flaschen[2]) aufbewahrt. Kurz vor dem Gebrauche wurde die nötige Menge aus der Platinretorte durch den Quarzkühler fraktioniert abdestilliert.

Das schließlich verwendete Wasser verdampfte, ohne die geringste Spur eines sicht- oder wägbaren Rückstandes zu hinterlassen, und erwies sich auch bei Leitfähigkeitsbestimmungen, die Herr Dr. F. Falco zwecks anderer Untersuchungen mit Proben dieses Materials ausführte, als äußerst rein.

Zur Reindarstellung der Salpetersäure stand uns noch eine reichliche Menge des früher schon beschriebenen[3]), von E. Merck-Darmstadt bezogenen Handelsprodukts zur Verfügung, das als einzige Verunreinigung Spuren von Eisen enthielt. Wir gewannen die geringen Mengen von reinster Salpetersäure, die wir zur Bereitung des Analysenmaterials nötig hatten, so, daß wir die Säure zweimal aus einer Platinretorte fraktioniert destillierten. Schon der erste Mittellauf erwies sich als frei von Eisen; die zweite Destillation wurde nur zur Vorsicht ausgeführt. Bereits das Handelsprodukt war chlorfrei; eine Verunreinigung des schließlich verwendeten Materials durch Halogenwasserstoffsäuren war nicht nachzuweisen und auch ausgeschlossen, da die Reindarstellung der Salpetersäure in einem besonderen Raume erfolgte. Vor der Verwendung wurde von dem reinen Material die nötige Menge noch einmal fraktioniert destilliert.

---

[1]) Präparat von C. A. F. Kahlbaum-Berlin.

[2]) Bez. aller die Reindarstellung der Reagentien, sowie die Behandlung der seit Jahren im Erlanger Laboratorium ausschließlich für Atomgewichtsbestimmungen im Gebrauche stehenden Gefäße usw. betreffenden Einzelheiten verweise ich auf die Dissertationen meiner Herren Mitarbeiter.

[3]) Dies. Journ. [2] 79, 241 (1909).

Das Ammoniak wurde aus dem reinsten, konzentrierten Ammoniakwasser des Handels durch Erhitzen gewonnen. Man ließ das zuerst entwickelte Gas entweichen und leitete dann das aufzufangende durch mehrere hohe Trockentürme in das reinste Wasser. Eine Berührung von ammoniakalischen Flüssigkeiten mit Glas wurde sorgfältig vermieden, wie wir überhaupt immer, soweit es nur irgend möglich war, mit Platingefäßen gearbeitet haben.

Zur Reindarstellung der in großen Mengen benötigten Bromwasserstoffsäure bedienten wir uns des von G. P. Baxter[1]) beschriebenen Verfahrens. Ein zufälligerweise nur wenig Chlor enthaltendes Brom[2]) stand uns als Ausgangsprodukt zur Verfügung.

Aus einem Teile des Broms wurde mit Hilfe von reinstem Kalk[3]) und frisch bereitetem Ammoniak Calciumbromid hergestellt, in dem man den Rest des Broms auflöste. Nachdem vollständige Lösung eingetreten war, wurde das Brom aus der schweren Flüssigkeit abdestilliert, das Destillat mit viel Wasser bedeckt und durch reinen Schwefelwasserstoff in Bromwasserstoffsäure übergeführt.

Das zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff dienende Ferrosulfid wurde durch Fällen einer reinen Ferrosulfatlösung mit selbst bereitetem Ammoniumsulfid erhalten. Man digerierte den sich bildenden Niederschlag gründlich mit reinstem Wasser, zersetzte ihn mit reinster, verdünnter Schwefelsäure — die hierzu verwendete Säure stammte noch von der Synthese des Wismuthsulfats[4]) her und wurde mit unserem reinsten Wasser verdünnt — und wusch das Gas sorgfältig mit reinstem Wasser.

Die Bromwasserstoffsäure wurde durch wiederholtes Filtrieren durch doppelte, gehärtete und gereinigte[5]) Filter vom

[1]) Z. anorg. Chem. 50, 389 (1906).

[2]) Dieses Material war vor einigen Jahren für die Atomgewichtsbestimmung des Wismuts in größeren Mengen von E. Merck-Darmstadt bezogen worden.

[3]) Ein ausgezeichnet reines Präparat von halogenfreiem Kalk wurde von C. A. F. Kahlbaum-Berlin geliefert.

[4]) Dies. Journ. [2] 78, 421 (1908).

[5]) Alle säurefesten Filter wurden vor der Verwendung mit der betr. Flüssigkeit, mit der sie später in Berührung kamen, erschöpfend be-

Schwefel und Schwefelbromid befreit und dann unter gelegentlichem Zusatze von etwas Kaliumpermanganat gekocht. So wurde etwa vorhandenes Jod sicher entfernt. Endlich wurde die Flüssigkeit mit der äquivalenten Menge Permanganat erhitzt; man fing das hierbei in Freiheit gesetzte Brom in einem mit Eis gekühlten Kolben auf.

Bei der Bereitung des ersten Analysenmaterials (Substanz *A*) wurde das so erhaltene Brom direkt in gleich zu beschreibender Weise weiter verarbeitet. Bei der zweiten Darstellung der Substanz (Substanz *B*) aber wurde das Brom, bevor es in Bromwasserstoffsäure verwandelt wurde, noch einmal durch fraktionierte Destillation im Kohlendioxydstrome gereinigt. Zu diesem Zwecke wurde es zunächst durch längeres Aufbewahren über geschmolzenem Calciumbromid getrocknet und dann wie folgt destilliert. Wir benutzten den von A. Gutbier und H. Mehler[1]) beschriebenen Apparat (Fig. 1)

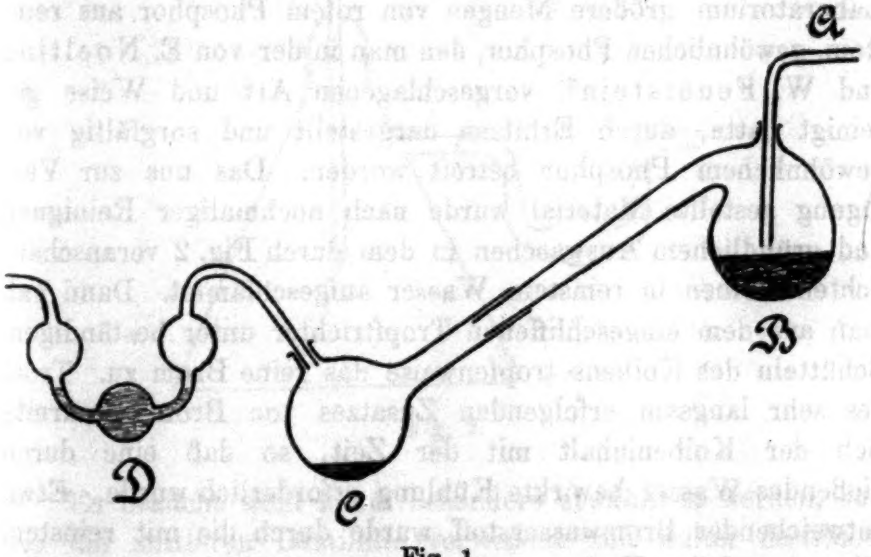


Fig. 1.

mit einer geringfügigen Änderung des früher mitgeteilten Verfahrens. Das Brom befand sich in der Retorte *B*, die mit der Vorlage *C* durch einen Glasschliff verbunden war und mit Eis gekühlt wurde; an die Vorlage war ein Dreikugelapparat *D*

handelt, dann mit Wasser quantitativ ausgewaschen und bis zur Benützung in Exsikkatoren aufbewahrt.

[1]) Dies. Journ. [2] 78, 412 (1908).

angeschliffen, der in diesem Falle mit Wasser beschickt war. Durch das in die Retorte *B* gasdicht eingeschliffene Glasrohr *A* wurde reines und trocknes Kohlendioxyd eingeleitet. Wir gewannen dieses Gas aus ausgekochtem Marmor und reinster Salzsäure[1]), wuschen es zweimal mit Natriumbicarbonatlösung und trockneten es zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure und schließlich durch eine lange Schicht von sorgfältig gereinigtem Phosphorpentoxyd. Die Hauptmenge des Broms sammelte sich in der gekühlten Vorlage, während das Kohlendioxyd und mit ihm eine ansehnliche Menge von Brom durch den Apparat *D* entwich. Das in der Vorlage aufgefangene Brom wurde noch einmal in dieser Weise destilliert.[2])

Die beiden Präparate von Brom wurden nun, jedes für sich, durch roten Phosphor und Wasser in Bromwasserstoffsäure übergeführt.

Gelegentlich anderer Untersuchungen waren im Erlanger Laboratorium größere Mengen von rotem Phosphor aus reinstem, gewöhnlichen Phosphor, den man in der von E. Noelting und W. Feuerstein[3]) vorgeschlagenen Art und Weise gereinigt hatte, durch Erhitzen dargestellt und sorgfältig von gewöhnlichem Phosphor befreit worden. Das uns zur Verfügung gestellte Material wurde nach nochmaliger Reinigung und gründlichem Auswaschen in dem durch Fig. 2 veranschaulichten Kolben in reinstem Wasser aufgeschlämmt. Dann gab man aus dem eingeschliffenen Tropftrichter unter beständigem Schütteln des Kolbens tropfenweise das reine Brom zu. Trotz des sehr langsam erfolgenden Zusatzes von Brom erwärmte sich der Kolbeninhalt mit der Zeit, so daß eine durch fließendes Wasser bewirkte Kühlung erforderlich wurde. Etwa entweichender Bromwasserstoff wurde durch die mit reinstem Wasser gefüllte Vorlage aufgenommen, aber zu den weiteren Versuchen nicht verwendet.

---

[1]) Die Salzsäure stammte noch von der Reindarstellung des Palladosamminchlorids — dies. Journ. [2] 79, 241 (1909) — her.

[2]) Diese Reinigung des Broms wurde von Herrn Dr. M. Woernle ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle für seine wertvolle Hilfe meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

[3]) Ber. 33, 2685 (1900).

Der Kolbeninhalt wurde etwas verdünnt, zur Entfernung des überschüssigen Phosphors durch säurefeste Filter filtriert und nun aus dem Ölbade destilliert. Der Destillationsapparat bestand aus einem großen Fraktionierkolben mit langem Halse, in den ein Tropfenfänger eingeschliffen war, der seinerseits durch einen Glasschliff mit einem gläsernen Kühler verbunden wurde. Der ganze Apparat war vor dem Gebrauche längere Zeit zuerst mit Wasser und dann mit Bromwasserstoffsäure ausgekocht worden. Sämtliche Glasteile des Apparats waren, soweit man sie dem Lichte aussetzen mußte, mit schwarzem Papier in mehrfacher Lage dicht umwickelt.

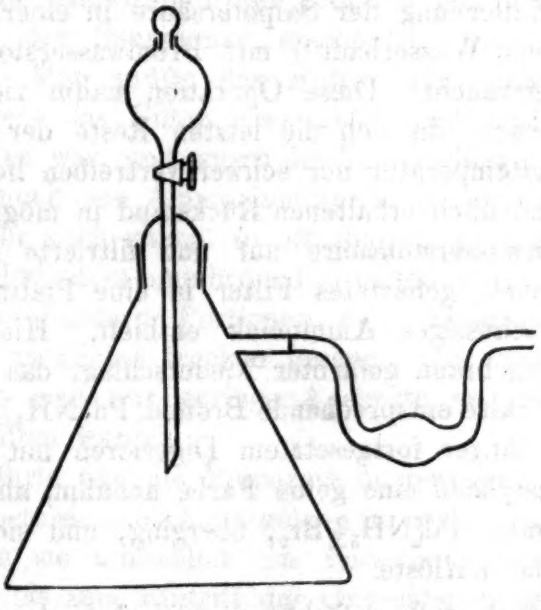


Fig. 2.

Es braucht wohl kaum besonders erwähnt zu werden, daß nur die mittleren Destillate verwendet und weiter destilliert wurden, nachdem man sich durch äußerst sorgfältige und von verschiedenen Beobachtern mit großer Geduld angestellte Prüfungen davon überzeugt hatte, daß das Destillat frei selbst von den geringsten Spuren einer Phosphorverbindung war.

Die gesammelten Mittelläufe wurden nun unter Zugabe einer geringen Menge einer $^1/_{100}$-Normalkaliumpermanganatlösung destilliert, wobei wiederum nur die mittleren Anteile des Destillats gesondert aufgefangen wurden. Noch eine letzte

fraktionierte Destillation wurde kurz vor der Verwendung der Säure vorgenommen.

Der Reinheitsgrad der Säure wurde durch Synthesen von Silberbromid kontrolliert. Ich werde diese Versuche später beschreiben.

Das Palladium wurde in einem bedeckten Erlenmeyer-Kolben in Bromwasserstoffsäure unter Zusatz der gerade notwendigen Menge Salpetersäure aufgelöst. Die Lösung des Metalls erfolgte nicht so schnell, wie die zu Palladochlorid aber nach und nach vollständig. Die klare Flüssigkeit wurde hierauf zur Entfernung der Salpetersäure in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade[1]) mit Bromwasserstoffsäure erschöpfend abgeraucht. Diese Operation nahm ziemlich viel Zeit in Anspruch, da sich die letzten Reste der Flüssigkeit bei Wasserbadtemperatur nur schwer vertreiben ließen. Man nahm den schließlich erhaltenen Rückstand in möglichst wenig warmer Bromwasserstoffsäure auf und filtrierte die Lösung durch ein reines, gehärtetes Filter in eine Platinschale, die reinstes überschüssiges Ammoniak enthielt. Hierbei schied sich ein rötlich braun gefärbter Niederschlag, das dem Vauquelinschen Salze entsprechende Bromid, $Pd[NH_3]_4Br_2$, $PdBr_2$, aus, das bei länger fortgesetztem Digerieren mit Ammoniak auf dem Wasserbade eine gelbe Farbe annahm, also in Palladosamminbromid, $Pd[NH_3]_2Br_2$, überging, und sich dann im Ammoniak klar auflöste.

Die schwach gelb gefärbte ammoniakalische Lösung des Palladosamminbromids wurde in einen, mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure beschickten Erlenmeyer-Kolben filtriert, wobei sich Palladosamminbromid wiederum, und zwar in Form eines gelb gefärbten, fein kristallinischen Niederschlags ausschied. Man befreite das Produkt durch fortgesetztes Dekantieren mit Wasser vom beigemengten Ammoniumbromid, filtrierte es dann ab und wusch es weiter auf dem Filter gründlich aus.

---

[1]) Alle diese Arbeiten wurden unter V. Meyerschen Schutztrichtern, die man noch mit Glasdächern bedeckte, ausgeführt.

Die Substanz wurde dann in einer Platinschale erneut in Ammoniak gelöst und die sich bildende, vollkommen klare Flüssigkeit in überschüssige Bromwasserstoffsäure einfiltriert. Der erhaltene fein kristallinische Niederschlag wurde in der soeben beschriebenen Weise mit Wasser behandelt.

Dieser Prozeß des Auflösens in Ammoniak und Wiederausfällens mit Bromwasserstoffsäure wurde mit den jedesmal äußerst sorgfältig ausgewaschenen Produkten im ganzen dreimal wiederholt.

Das zuletzt gewonnene Präparat wurde durch andauerndes Dekantieren mit Wasser sorgfältig gewaschen, dann in kleinen Portionen auf säurefeste Filter gebracht und auf diesen ohne Anwendung der Saugpumpe erschöpfend mit Wasser ausgewaschen. Man prüfte das Filtrat auf Ammoniumbromid erst, nachdem das Filter etwa zwanzigmal mit Wasser angefüllt worden war, und wusch die Niederschläge, obwohl dann die Abwesenheit von Ammoniumbromid immer schon erwiesen war, ungefähr noch einmal so oft aus, um ganz sicher zu sein, daß reines Palladosamminbromid erhalten wurde. Schließlich wurden die einzelnen Portionen der Präparate mittels der Saugpumpe möglichst trocken gesaugt. Es ist klar, daß auf diese Weise eine nur geringe Ausbeute an Palladosamminbromid erhalten wurde.

Man führte nun die Präparate in gewogene Platinschalen über, trocknete sie zunächst tagelang im evakuierten Exsikkator und erhitzte sie schließlich im Porzellantrockenschrank bei 105°—110° bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz.

Die Reindarstellung des Analysenmaterials erfolgte in einem Zimmer, das für diese Untersuchungen ausschließlich reserviert war.

Es ist schon in der ersten Abhandlung über die Neubestimmung des Atomgewichts von Palladium darauf hingewiesen worden[1]), daß die Verwendung von Palladosamminchlorid und -bromid zur Atomgewichtsbestimmung erst beschlossen wurde, nachdem beide Verbindungen, sowie das

---

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 239 (1909).

entsprechende Jodid im Verlaufe der Vorversuche außerordentlich oft dargestellt und analysiert worden waren. Es ist auch mitgeteilt worden, daß man einem etwaigen Wassergehalte der Verbindungen die größte Aufmerksamkeit gewidmet hat, und daß nicht die geringste Spur von Wasser in den Analysenprodukten nachgewiesen werden konnte, wenn sie in der von uns benützten Methode dargestellt wurden. Das was früher über das Palladosamminchlorid gesagt worden ist, gilt für Palladosamminbromid in gleicher Weise.

Die Atomgewichtsbestimmungen wurden mit Hilfe der jüngst beschriebenen[1]) ersten Bestimmungsmethode, also der Reduktion des Palladosamminbromids durch Wasserstoff und Wägung des hierbei resultierenden Palladiums, ausgeführt. Wir hatten gehofft, das Palladosamminbromid nach den beiden, beim Palladosamminchlorid angewandten Verfahren, also auch unter Verwendung der von R. Amberg[2]) ausgearbeiteten elektrolytischen Methode analysieren zu können, doch scheiterte dies an dem Verhalten des Palladosamminbromids gegen Schwefelsäure: Wenn nämlich diese Verbindung mit, selbst verdünnter, Schwefelsäure überschichtet und behufs Auflösung auf ungefähr 60° erwärmt wird, so wird wohl z. T. Lösung der Substanz beobachtet, aber gleichzeitig nimmt die Flüssigkeit eine immer dunkler werdende Färbung an, und allmählich fällt, ehe das ursprüngliche Produkt vollständig gelöst ist, ein schwarzer Niederschlag aus, der weder durch Schwefelsäure, noch durch Bromwasserstoffsäure wieder in Lösung zu bringen ist. Bei allen Wiederholungen des Versuchs wurde auch unter verschiedentlich abgeänderten Bedingungen immer wieder dieser Befund konstatiert, und deshalb mußten wir von einer elektrolytischen Bestimmungsmethode absehen. Nach Abschluß der vorliegenden Untersuchung haben wir gefunden, daß sich Palladium auch aus ammoniakalischen Lösungen durch den Strom quantitativ abscheiden läßt; wir sind daher jetzt mit Versuchen beschäftigt, ein solches Verfahren zur Atomgewichtsbestimmungsmethode auszuarbeiten.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 243 (1909).
[2]) Ann. Chem. 341, 235 (1905).

Die Bedingungen, unter denen sich das aus Palladosamminverbindungen durch Reduktion mittels Wasserstoff erhaltene Metall einwandsfrei zur Wägung bringen läßt, sind kürzlich[1]) mitgeteilt worden. Es wurde nachgewiesen, daß das durch Reduktion mittels Wasserstoff erhaltene und daher mit diesem Gase beladene Palladium beim Erwärmen im reinsten, sauerstofffreien Kohlendioxydstrome auf eine 150° überschreitende Temperatur die gesamte Menge des Wasserstoffs abgibt, ohne von dem Kohlendioxyd angegriffen zu werden, bzw. ohne dieses chemisch irgendwie zu verändern.

Wir haben uns die bei der Analyse des Palladosamminchlorids gesammelten Erfahrungen zu nutze gemacht und bei den vorliegenden Neubestimmungen den gleichen Weg eingeschlagen. Der Apparat, in dem die Bestimmungen ausgeführt wurden, erfuhr aber einige Veränderungen, die im folgenden beschrieben werden sollen. (Fig. 3, S. 468).

Wasserstoff wurde in dem mit Druckregulator versehenen Kippschen Apparate K_1 aus chemisch reinem, arsenfreien, vor der Verwendung platinierten Zink und destillierter, entsprechend verdünnter Schwefelsäure[2]) entwickelt und in der Waschflasche W_1 mit Natronlauge gewaschen. Kohlendioxyd entwickelten wir aus ausgekochtem Marmor und reinster, verdünnter Salzsäure[3]); das Gas wurde in der Flasche W_2 durch Natriumbicarbonatlösung gewaschen. Die beiden Waschflaschen, W_1 und W_2, waren durch ein Glasrohr verbunden, das zwei Glashähne, H_1 und H_2, trug, mit Hilfe derer der Wasserstoff- oder Kohlendioxydstrom in seiner Stärke geregelt, bzw. vollständig abgestellt werden konnte. Die Gase traten durch das zuletzt genannte Glasrohr, das in Wirklichkeit natürlich viel geringere Dimensionen besaß, als sie auf einer schematischen Zeichnung angegeben werden können, in eine mit Kaliumpermanganatlösung gefüllte Waschflasche, W_3, und ein gleiches, mit destillierter Schwefelsäure beschicktes Gefäß, W_4, in ein auf dem kleinen Verbrennungsofen, V, zur Rotglut erhitztes,

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 246 (1909).

[2]) Die Schwefelsäure stammte noch von der Synthese des Wismutsulfats — dies. Journ. [2] 78, 421 (1908) — her.

[3]) Dieses Präparat stammte von der Reindarstellung des Palladosamminchlorids — dies. Journ. [2] 79, 241 (1909) — her.

Fig. 3.

mit Kupferspiralen angefülltes Glasrohr ein und gelangten durch die mit Palladiumasbest angefüllte Kugelröhre *P* und ein Chlorcalciumrohr, C_1, in den eigentlichen Reduktionsapparat, der ausschließlich durch sorgfältig eingeriebene Glaschliffe zusammengehalten wurde. Die Gase mußten, ehe sie in das Glasrohr, *R*, eintreten konnten, in dem das Erhitzen der Analysensubstanz im Wasserstoff- bzw. Kohlendioxydstrome vorgenommen wurde, noch eine lange Schicht von sorgfältig gereinigtem Phosphorpentoxyd, das in dem Glasrohr *T* ausgebreitet war, passieren. Zwischen dem Chlorcalciumrohre C_1 und der mit Phosphorpentoxyd beschickten Trockenröhre war noch ein Glashahn, H_3, angebracht, der zur Regulierung des Gasstromes diente und uns in vielen Fällen sehr gute Dienste geleistet hat. Ein mit zwei Glashähnen, H_4 und H_5, — auch diese haben sich verschiedentlich als sehr nützlich erwiesen — versehenes Chlorcalciumrohr und zwei mit destillierter Schwefelsäure beschickte Waschflaschen, W_5 und W_6, schlossen den Apparat ab. Die gesamte Apparatur schloß, wovon man sich ständig überzeugte, gasdicht, und mit Hilfe aller

genannten Einrichtungen war es möglich, je nach Bedarf Wasserstoff oder Kohlendioxyd durch den Apparat zu leiten, bzw. die Substanz in dem einen oder dem anderen Gase zu erhitzen, ohne daß sie mit der atmosphärischen Luft in Berührung kam.

Die Bestimmungen selbst wurden wie folgt ausgeführt:

Große und breite Meißner Porzellanschiffchen wurden mit einem Gemische von Bromwasserstoff- und Salpetersäure mehrere Stunden lang ausgekocht, dann mit Wasser gereinigt und schließlich in reinem Wasser selbst nochmals längere Zeit ausgekocht. Nachdem sie sorgfältig getrocknet worden waren, wurden sie im Gebläsefeuer bis zur Gewichtskonstanz ausgeglüht.[1]) Zur Aufnahme der Schiffchen dienten, wie üblich, große, mit zwei eingeriebenen Glasstopfen luftdicht verschließbare Wägeröhren, die auf einem Glasgestell ruhen und so bequem in einem geräumigen Exsikkator untergebracht werden können. Die Exsikkatoren wurden neben die Wage[2]) gestellt und die Wägungen wurden immer nach zwei Stunden vorgenommen.

So vorbereitete Schiffchen wurden mit der Analysensubstanz gefüllt und dann je zwei Stunden lang im Porzellantrockenschranke bei 105° getrocknet, bis sich das Gewicht nicht mehr änderte. Hierauf brachte man das Schiffchen in das Reduktionsrohr *R*, überzeugte sich davon, daß die ganze Apparatur luftdicht schloß, und leitete Wasserstoff ein. Wenn die Luft, bzw. das Kohlendioxyd aus dem Apparate verdrängt war, wurde die Reduktion der Substanz ganz genau in der gleichen Art und Weise vorgenommen, wie es kürzlich bei der Analyse des Palladosamminchlorids beschrieben worden ist. Ich verweise daher auf meine früheren Angaben.[3])

---

[1]) Näheres hierüber siehe bei W. Hempel und H. Thiele, Ztschr. anorg. Chem. 11, 82 (1896) und A. Gutbier und L. Birckenbach, dies. Journ. [2] 77, 466 (1908).

[2]) Betr. der Wage und des Wägeverfahrens verweise ich auf die Angaben in den Dissertationen meiner Herren Mitarbeiter.

[3]) Dies. Journ. [2] 79, 245 (1909).

Die Zerlegung des Palladosamminbromids durch den heißen Wasserstoffstrom verläuft außerordentlich ruhig, indem sich das durch Katalyse gebildete, schneeweiße Ammoniumbromid langsam verflüchtigt und sich teils auf der noch unzersetzten Substanz, teils an den Wandungen der Glasröhre ablagert.

Nachdem durch eine geringe Verstärkung des Gasstroms unter gleichzeitiger geringer Temperaturerhöhung die letzten Spuren des Ammoniumbromids aus dem Palladiumschwamm entfernt und schließlich das gesamte Sublimat weit vom Schiffchen weggetrieben worden war, ließ man das Metall unter Wasserstoff bis auf etwa 200° abkühlen, stellte den Wasserstoffstrom ab und ließ sofort das reine, sauerstofffreie Kohlendioxyd eintreten, unter dem das Metall zur quantitativen Verdrängung des Wasserstoffs nochmals vorsichtig erhitzt wurde, nachdem man das aus der Waschflasche W_6 austretende Gas als von Wasserstoff frei erkannt hatte.

Wir ließen im Kohlendioxydstrome erkalten, führten dann das Schiffchen in das Wägerohr über und verdrängten aus diesem das Kohlendioxyd mittels eines einfachen Apparates durch reine, trockene Luft. Nach zwei Stunden wurde gewogen. Der ganze Prozeß wurde bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz wiederholt.

In der schon beschriebenen Weise[1]) wurde nachgewiesen, daß das Metall frei von irgendwelchen Gasen erhalten worden war, indem wir nach der Schlußwägung die mit dem Palladium gefüllten Schiffchen im Vakuum erhitzten und darin erkalten ließen. Auch bei den vorliegenden Versuchen konnte weder Gas ausgepumpt, noch eine Gewichtsänderung konstatiert werden.

Im Ganzen wurden drei Bestimmungsreihen ausgeführt. Eine von diesen mußte aus äußeren Gründen ganz verworfen werden und wird daher hier nicht berücksichtigt.

Die erste der hier mitgeteilten Bestimmungsreihen (siehe Tab. I) wurde mit Substanz A, die zweite (s. Tab. II) mit

---

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 247 (1909).

Substanz B ausgeführt. Aus den Analysenresultaten geht nicht hervor, daß das Material, bei dessen Darstellung das Brom unter großen Verlusten zweimal destilliert worden war, anders zusammengesetzt, d. h. reiner gewesen wäre, als die Substanz A.

Alle hier mitgeteilten Wägungen sind auf den luftleeren Raum reduziert. Infolgedessen machte sich eine Bestimmung der Dichte unseres Analysenmaterials nötig. Herr P. Haas hat das spezifische Gewicht von Palladosamminbromid mit Hilfe von rektifiziertem Toluol fünfmal bestimmt und bei 17° im Mittel zu 2,55 gefunden. Mit dieser Zahl wurde gerechnet und außerdem setzte man noch folgende Werte ein: Luft = 0,0012, Messing = 8,0, Platin = 21,4, Porzellan = 2,5 und Palladium = 11,8.

In den folgenden Tabellen sind alle Bestimmungen aufgenommen, die in den beiden Bestimmungsreihen ohne Unfall zu Ende geführt werden konnten; also auch solche, deren Resultate vom Mittelwerte größere Abweichungen zeigen. Die Gründe für diese Abweichungen sind uns bekannt und werden noch mitgeteilt werden. Die Versuche Nr 11 und 12 der ersten, und Nr. 23 und 24 der zweiten Bestimmungsreihe sind erst kürzlich neu ausgeführt worden. Bei der für diese Mitteilung notwendigen Nachrechnung[1]) der Analysenprotokolle und Neuberechnung des Atomgewichts auf die von der internationalen Atomgewichtskommission für das Jahr 1909 vorgeschlagenen Werte wurden drei an sich geringfügige und das Resultat selbst keineswegs beeinflussende Rechenfehler aufgefunden, die meine Herren Mitarbeiter bei der Drucklegung ihrer Dissertationen leider übersehen haben und die hiermit korrigiert werden.

Erhalten wurden folgende Zahlen:

---

[1]) Herr Dr. K. Weidner war so freundlich, die Nachrechnungen auszuführen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle herzlichst danke.

Tabelle I.

(Substanz A.)

H = 1,008; N = 14,01; Br = 79,92; $[NH_3]_2Br_2$ = 193,908.

Nr.	Angewandt g $Pd[NH_3]_2Br_2$	Gefunden g Pd	Gefunden % Pd	Atomgewicht
1.	0,54402	0,19286	35,450	106,495
2.	0,80237	0,28468	35,479	106,630
3.	2,06470	0,73274	35,488	106,673
4.	2,64770	0,93978	35,494	106,697
5.	1,73455	0,61563	35,492	106,688
6.	0,91601	0,32509	35,489	106,676
7.	1,29106	0,45821	35,490	106,682
8.	2,26758	0,80490	35,495	106,705
9.	1,77729	0,63082	35,493	106,693
10.	1,90770	0,67704	35,489	106,677
11.	3,09278	1,09783	35,496	106,708
12.	1,98039	0,70288	35,491	106,692
	21,02615	7,46246		

Höchster Wert: 106,708.
Niedrigster Wert: 106,495.
Abweichung: 0,213.
Mittel aus allen Bestimmungen: 106,668.
Mittel ohne Nr. 1, 2 und 6: 106,690.
Wahrscheinliches Mittel (ohne Nr. 1, 2 u. 6): 106,692.

Tabelle II.

(Substanz B.)

H = 1,008; N = 14,01; Br = 79,92; $[NH_3]_2Br_2$ = 193,908.

Nr.	Angewandt g $Pd[NH_3]_2Br_2$	Gefunden g Pd	Gefunden % Pd	Atomgewicht
13.	0,42942	0,15228	35,461	106,546
14.	0,76884	0,27271	35,470	106,586
15.	3,32461	1,17987	35,488	106,673
16.	0,62795	0,22270	35,464	106,559
17.	2,68383	0,95245	35,488	106,670
18.	1,40117	0,49731	35,492	106,689
19.	2,61673	0,92877	35,493	106,694

H = 1,008; N = 14,01; Br = 79,92; $[NH_3]_2Br_2$ = 193,908.

Nr.	Angewandt g $Pd[NH_3]_2Br_2$	Gefunden g Pd	Gefunden % Pd	Atomgewicht
20.	2,64229	0,93787	35,494	106,699
21.	2,54424	0,90293	35,489	106,674
22.	2,00456	0,71143	35,490	106,680
23.	1,50032	0,53253	35,494	106,698
24.	2,84500	1,00992	35,498	106,715
	23,38896	8,30077		

Höchster Wert:	106,715.
Niedrigster Wert:	106,546.
Abweichung:	0,169.
Mittel aus allen Bestimmungen:	106,656.
Mittel ohne Nr. 13, 14 und 16:	106,688.
Wahrscheinliches Mittel (ohne Nr. 13, 14 u. 16):	106,687.

Unsere Stellungnahme zu den in den beiden Tabellen mitgeteilten analytischen Resultaten ist mit wenigen Worten gekennzeichnet.

Die Versuche Nr. 1 und 2, sowie Nr. 13 und 14 sind als die ersten der beiden Bestimmungsreihen bedauerlicherweise jedesmal mit relativ geringen Substanzmengen ausgeführt, von uns aus diesem Grunde von vornherein noch mit zu den Vorversuchen gerechnet und niemals als gleichberechtigt mit den anderen Analysen betrachtet worden, für die bedeutend größere Mengen von Palladosamminbromid zur Verwendung kamen. Aus dem gleichen Grunde verwerfen wir auch die Versuche Nr. 6 und 16, bei denen das analysierte Material nicht mindestens 1 g wog. Alle hier mitgeteilten Bestimmungen, an denen sich auch, wie mit herzlichem Danke hervorgehoben werden möge, Herr Dr. M. Woernle sehr rege beteiligt hat, sind mit gleicher Sorgfalt ausgeführt worden, aber wir selbst bringen denjenigen Analysen, bei denen mindestens 1 g Palladosamminbromid reduziert wurde, größeres Vertrauen entgegen und lassen nur diese zur Beurteilung zu.

Wir schalten also die Versuche Nr. 1, 2, 6, 13, 14 und 16 aus den folgenden kurzen Betrachtungen aus.

In der ersten Bestimmungsreihe wurden 18,76375 g Palladosamminbromid verwendet und 6,65983 g Palladium erhalten. Das arithmetische Mittel aus diesen Bestimmungen beträgt 106,690; das wahrscheinliche Mittel berechnet sich zu 106,692.

Bei der zweiten Bestimmungsreihe lieferten 21,56275 g Palladosamminbromid 7,65308 g Palladium. Als arithmetisches Mittel wird aus diesen Bestimmungen der Wert 106,656 erhalten, während sich als wahrscheinliches Mittel die Zahl 106,687 berechnet.

Die beiden Bestimmungsreihen liefern somit recht befriedigend übereinstimmende Resultate; sie können ohne Bedenken vereinigt werden, und dann finden wir, daß im Ganzen 40,32650 g Palladosamminbromid 14,31291 g oder 35,492 % Palladium geliefert haben.

Als wahrscheinliches Mittel für das Atomgewicht des Palladiums berechnet sich aus diesen 18 Bestimmungen der Wert $106{,}6_{89}$, während die in der ersten Abhandlung[1]) mitgeteilten Analysen des Palladosamminchlorids die Zahl $106{,}6_{55}$ ergeben haben.

Die Mitteilung des Herrn G. J. Kemmerer[2]), dessen Resultate mit den unsrigen nicht übereinstimmen, hat eine weitere Untersuchung über das Atomgewicht des Palladiums veranlaßt. Ich hoffe, über diese Neubestimmung bald berichten zu können.

Erlangen, im Februar 1909.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 235 (1909).
[2]) Thesis, University of Pennsylvania, 1908.

Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck;

von

C. von Rechenberg.

(Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel und Co. in Miltitz bei Leipzig.)

Auf eine Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck möchte ich hinweisen, die es verdient, eingehender erörtert zu werden, weil sie wohl allgemein nicht beachtet wird. Selbst bei Untersuchungen, die den Anspruch auf wissenschaftliche Genauigkeit erheben, wird diese Fehlermöglichkeit zuweilen nicht berücksichtigt.

Nachstehende Figur gibt die Apparatur zur Siedepunktsbestimmung unter vermindertem Druck wieder. Das Bild ist der bekannten vortrefflich geschriebenen Broschüre von Anschütz entnommen. Wir sehen darin das Glaskölbchen mit dem eingesenkten Haarröhrchen, in dem sich das Thermometer befindet. Das Ansatzrohr am Siedekölbchen führt zu der Vorlage für das Destillat, die durch Schlauch mit dem Quecksilbermanometer und weiterhin mit der Luftpumpe verbunden ist. Die Anordnung gilt für eine Siedepunktsbestimmung von hochsiedenden Flüssigkeiten.

Hiernach wird die Temperatur der Dämpfe im Siedekolben, der Druck aber nicht ebenfalls dort, sondern außerhalb des Dampfraumes beobachtet. Diese Trennung von Thermometer und Manometer ist allgemein üblich. Jedenfalls nimmt man hierbei an, daß im Siedekolben und am Manometer der gleiche Druck herrschen müsse, weil beide in freier, wenn auch mittelbarer Verbindung stehen, und weil sich jede etwa entstehende Druckdifferenz augenblicklich ausgleiche.

Das ist nur bedingt richtig, genau genommen nie. Denn da im Destillationskolben ein in die Höhe Strömen von Dampf

stattfindet, das durchaus nicht die Erscheinung der freien Diffusion bildet, sondern nichts anderes, als das Einströmen eines Dampfes aus einem Raum mit höherem Druck in einen

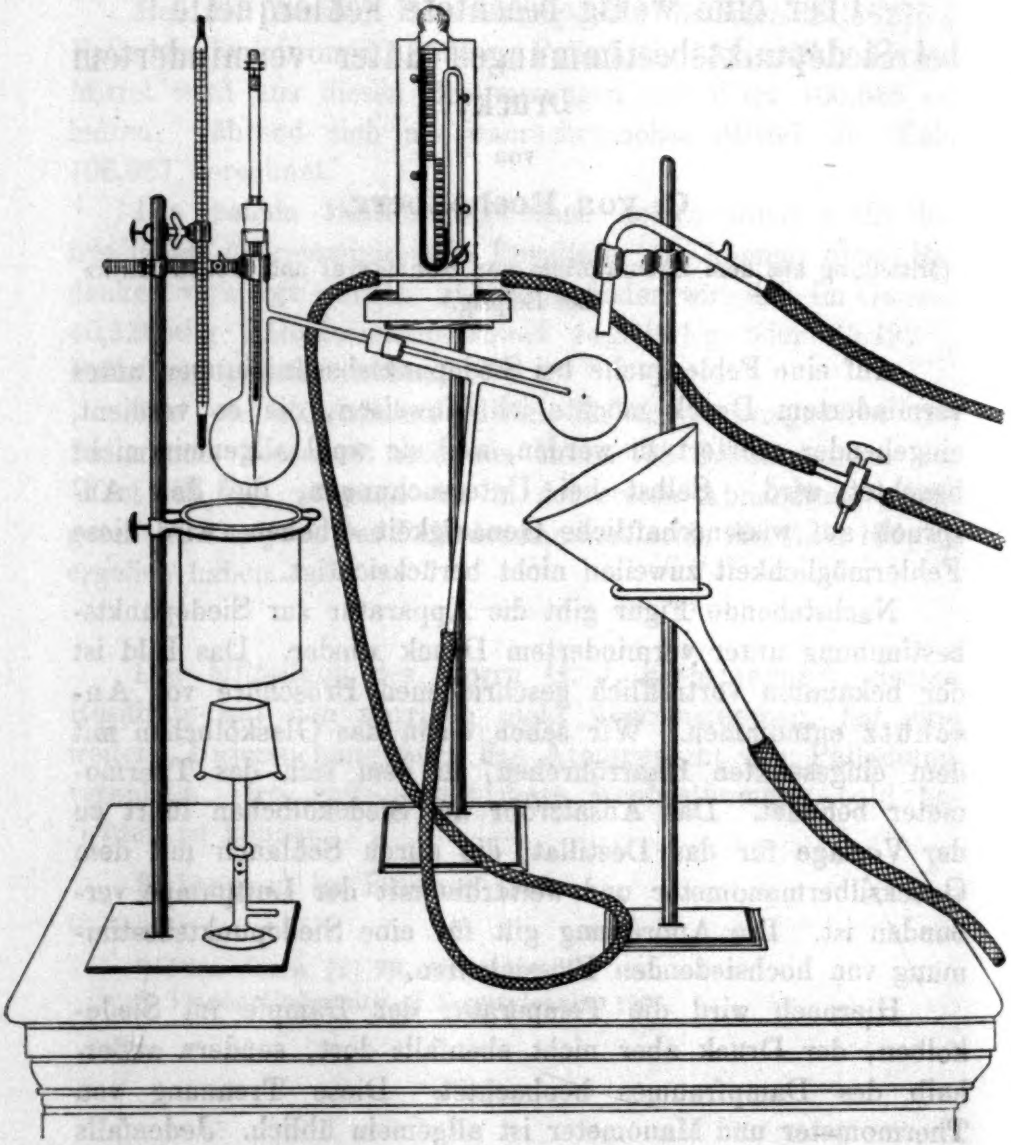


Fig. 1. Siedepunktsbestimmung unter vermindertem Druck nach Anschütz.

anderen mit geringerem Druck darstellt, so müssen Druck und Temperatur des Dampfes im Siedekolben in verschiedener Höhe über der Flüssigkeit verschieden sein. Bei mäßiger Verdampfung und ungehindertem Abzug der Dämpfe sind diese

Unterschiede minimal, bei lebhafter Verdampfung können sie aber ziemlich groß werden. Praktisch merkbar werden diese innerhalb des Siedekolbens auftretenden Druck- und Temperaturgefälle nur bei der Destillation von sehr hochsiedenden Körpern unter stark vermindertem Druck werden.

Dieser Fall, daß selbst die Weite des Siedekolbens nicht mehr ausreicht, um die entwickelte Dampfmenge ohne Drosselung des Dampfes aufzunehmen, wird seltener vorkommen. Sehr häufig wird aber der Dampf im Siedekolben gedrosselt, — bei Siedepunktsbestimmungen unter wenigen Millimeterdruck kann man sagen, in der Regel —, weil das Abzugsrohr für die Dämpfe aus dem Kolben zum Kühler zu eng ist. Es bildet sich dann ein Druckunterschied zwischen Siedekolben und Vorlage, der während der Destillation anhält und konstant bleibt, solange die Dampfentwicklung nicht geändert wird. Bei vermehrter Dampfentwicklung wächst der Druckunterschied und ebenso die Temperatur des Dampfes im Kolben, ohne daß aber das zwischen Vorlage und Luftpumpe angebrachte Manometer, das von der Dampfbewegung unberührt bleibt, hiervon Kunde gibt.

Von diesem Druckunterschied kann man sich leicht überzeugen, wenn man außer dem in üblicher Weise angebrachten Manometer den Siedekolben mit einem zweiten Manometer unmittelbar verbindet. Der Druck wird im Kolben ein, zwei, auch mehr Millimeter höher sein.

Die Größe dieser Druckdifferenz hängt von der Geschwindigkeit ab, mit welcher der Dampf von der Flüssigkeitsoberfläche in die Höhe und in den Kühler hineingetrieben wird, also von der Destillationsstärke, wenn die Weite des Verbindungsrohres mit dem Kühler gegeben ist. Dies Rohr ist meist so eng, daß bei einer Verdampfung unter niedrigem Druck eine Hemmung in der Dampfbewegung stattfindet.

In der Fabrikpraxis ist die Drosselung des aus der Blase in den Kühler übergehenden Dampfes, besonders bei der Minderdruckdestillation gut bekannt, denn das Mißverhältnis zwischen dem gebildeten Dampfvolumen und der Weite des Übersteigrohres zum Kühler wird häufig unangenehm empfunden. Die hierdurch verursachte Druckerhöhung in der Blase beträgt zuweilen Bruchteile einer Atmosphäre, freilich

bei einer starken Verdampfung, wie sie für eine Destillation erwünscht ist, nicht bei der schwachen Verdampfung für eine Siedepunktsbestimmung.

In einer kleinen kupfernen Zylinderblase von etwa 25 l Rauminhalt wurde Wasser durch indirekte Heizung unter Atmosphärendruck und unter verringertem Druck zum Sieden erhitzt. Durch Änderung der Destillationsstärke und durch Verengerung des Übersteigrohres mit Hilfe eines eingelegten Rohres konnte die Dampfgeschwindigkeit im Übersteigrohr beliebig gesteigert werden.

Die Strömungsgeschwindigkeit eines Dampfes in einem Rohre wird bekanntlich durch das Verhältnis des Dampfvolumens, das in einer Sekunde durch das Rohr befördert wird, zu dem Querschnitt des Rohres ausgedrückt:

$$c = \frac{v}{q}.$$

Hierin bedeutet c die Geschwindigkeit in Metern in 1 Sek., v das Dampfvolumen in Kubikmetern und q den Rohrquerschnitt in Quadratmetern.

Bei der Destillation unter Luftdruck wurde der Überdruck in der Blase durch die Verdrängung des Quecksilbers in einem offenen U-förmig gebogenen Glasrohr bestimmt, das an der Blase angebracht war. Bei der Destillation unter vermindertem Druck war die Blase mit einem Quecksilbermanometer verbunden und ebenso die Vorlagen mit einem anderen. Die Differenz zwischen den Angaben dieser beiden zuvor verglichenen Manometer gab den Überdruck in dem Dampfraum der Blase an. Diese Überdruckwerte nebst den Dampfgeschwindigkeiten, durch welche die Überdrucke verursacht wurden, sind nachfolgend wiedergegeben.

Dampfgeschwindigkeit	1 m =	0,5	mm	Überdruck
„	2 m =	1	„	„
„	6 m =	2	„	„
„	12 m =	3	„	„
„	22 m =	4	„	„
„	34 m =	9	„	„
„	49 m =	12	„	„

Die Beziehungen zwischen Überdruck und Dampfgeschwindigkeit sollen nun benutzt werden, um einen Einblick

zu gewähren, unter welchen Verhältnissen und in welcher Höhe ein Überdruck im Siedekolben zu erwarten ist.

Die Siedekölbchen, wie man sie in Größe von 50 bis 100 ccm Inhalt zu Siedepunktsbestimmungen benutzt, haben zur Verbindung mit dem Kühler ein Ansatzrohr von gewöhnlich 4—6 mm lichter Weite, also im Mittel von 5 mm gleich 0,196 qcm oder 0,0000196 qm Querschnitt. Zur Verringerung des etwaigen Überdrucks soll eine sehr geringe Destillationsstärke angenommen werden, und zwar ein Tropfen alle zwei Sekunden gleich etwa 0,015 g Destillat in einer Sekunde. An einigen angenommenen Destillationsbeispielen wurde die Dampfgeschwindigkeit berechnet und nach den oben mitgeteilten experimentellen Daten der entsprechende Überdruck.

1. Wasser, Destillationsdruck 760 mm, Temp. 100°, 1 kg = 1,65 cbm Dampf,

$$c = \frac{0{,}00002475}{0{,}0000196} = 1{,}2 \text{ m Geschw.} = 0{,}5 \text{ mm Überdruck.}$$

2. Wasser, Destillationsdruck 50 mm, Temp. 38,3°, 1 kg = 21,616 cbm,

$$c = \frac{0{,}00032425}{0{,}0000196} = 16{,}5 \text{ m Geschw.} = 3\text{—}4 \text{ mm Überdruck.}$$

3. Pinen, Destillationsdruck 760 mm, Temp. 159,2° (Regnault), 1 kg = 0,26 cbm,

$$c = \frac{0{,}0000039}{0{,}0000196} = 0{,}2 \text{ m Geschw.} = 0 \text{ mm Überdruck.}$$

4. Pinen, Destillationsdruck 5 mm, Temp. 22,3°, 1 kg = 27,1 cbm,

$$c = \frac{0{,}0004065}{0{,}0000196} = 20{,}7 \text{ m Geschw.} = 3\text{—}4 \text{ mm Überdruck.}$$

5. Ölsäure, Destillationsdruck 4 mm, Temp. 199°, 1 kg = 26,11 cbm,

$$c = \frac{0{,}0003917}{0{,}0000196} = 20 \text{ m Geschw.} = 3\text{—}4 \text{ mm Überdruck.}$$

Hieraus folgt, daß bei einer Destillation unter Atmosphärendruck der Druck in dem Siedekolben kaum merkbar über dem in der Vorlage gesteigert sein wird, wenn sehr schwach verdampft wird (ein Tropfen destilliert in zwei Sekunden). Jedoch empfiehlt es sich, Siedekölbchen mit weiterem Ansatzrohr zu verwenden. Bei der Minderdruckdestillation ist aber die Druckdifferenz zwischen Siedekolben und Vorlage ziemlich erheblich, um so mehr, als man wohl gewöhnlich mehr wie einen Tropfen in zwei Sekunden verdampfen wird.

Man unterschätze diese Differenz von ein oder einigen Millimetern nicht; denn bei Körpern mit einem normalen Siedepunkt von über 200° entspricht eine fehlerhafte Beobachtung des Dampfdruckes von 5 statt 6 mm oder von 4 statt 5 mm für diesen einen Millimeter einem Fehler von 3°—5° in der Siedepunktsbestimmung.

Bis jetzt hat man sich noch nicht daran gewöhnen können, zur Rekognoszierung eines chemischen Körpers gleich den normalen Siedepunkten auch Siedepunkte unter Minderdruck als vergleichbare physikalische Konstanten gelten zu lassen; wenigstens ist das Vertrauen zu ihrer exakten Bestimmung nicht groß. Das ist ganz begreiflich, wenn nach der üblichen Methode der Siedepunktsbestimmung Fehler von vier und mehr Grad unvermeidbar sind. Bei hochsiedenden Körpern hilft auch die Erweiterung des Ansatzrohres nicht mehr, weil der Siedekolben selbst schon zu eng ist. Das einfachste und beste Mittel ist, den Siedekolben unmittelbar mit dem Manometer zu verbinden.

Dort, wo die Temperatur des Dampfes beobachtet wird, ist auch sein Druck festzustellen.

In den nachstehenden Figuren ist die Einrichtung eines Siedekolbens mit Manometer wiedergegeben. Die eine Figur zeigt einen einfachen Siedekolben mit dem Rohransatz für das Manometer, die andere einen solchen, bei dem die Luftkapillare von dem Thermometer getrennt ist. Eine Kondensation des Dampfes in dem Manometer ist nicht zu befürchten. Die darin eingeschlossene Luft gibt zwar den vom Dampfe empfangeneu Druck an das Quecksilber wieder, ohne aber sofort auch den Dampf aufzunehmen. Eine minimale Undichtheit des Kautschukverschlusses am Manometer verhindert auch dann den Dampfzutritt zu dem Quecksilber, wenn die Bestimmung längere Zeit dauern sollte. Zur Sicherheit kann man auch das Manometer mit dem Glashahn jedesmal nach seiner Beobachtung abschließen.

Man kann wohl ohne Übertreibung sagen, daß all die gewöhnlichen Laboratoriumsbestimmungen des Siedepunktes unter wenigen Millimetern Quecksilberdruck in ihrer Genauigkeit sehr zweifelhaft sind. Sie werden um viele Grade zu hoch sein. Sinkt der Minderdruck unter einem Millimeter,

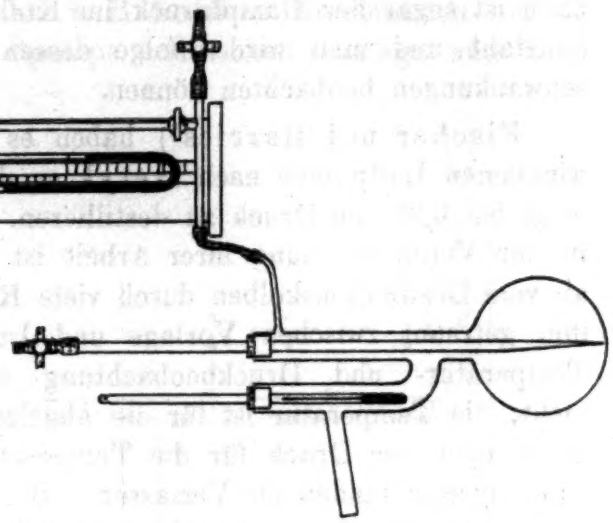


Fig. 3. Siedekolben mit direkt am Kolben angebrachtem Manometer.

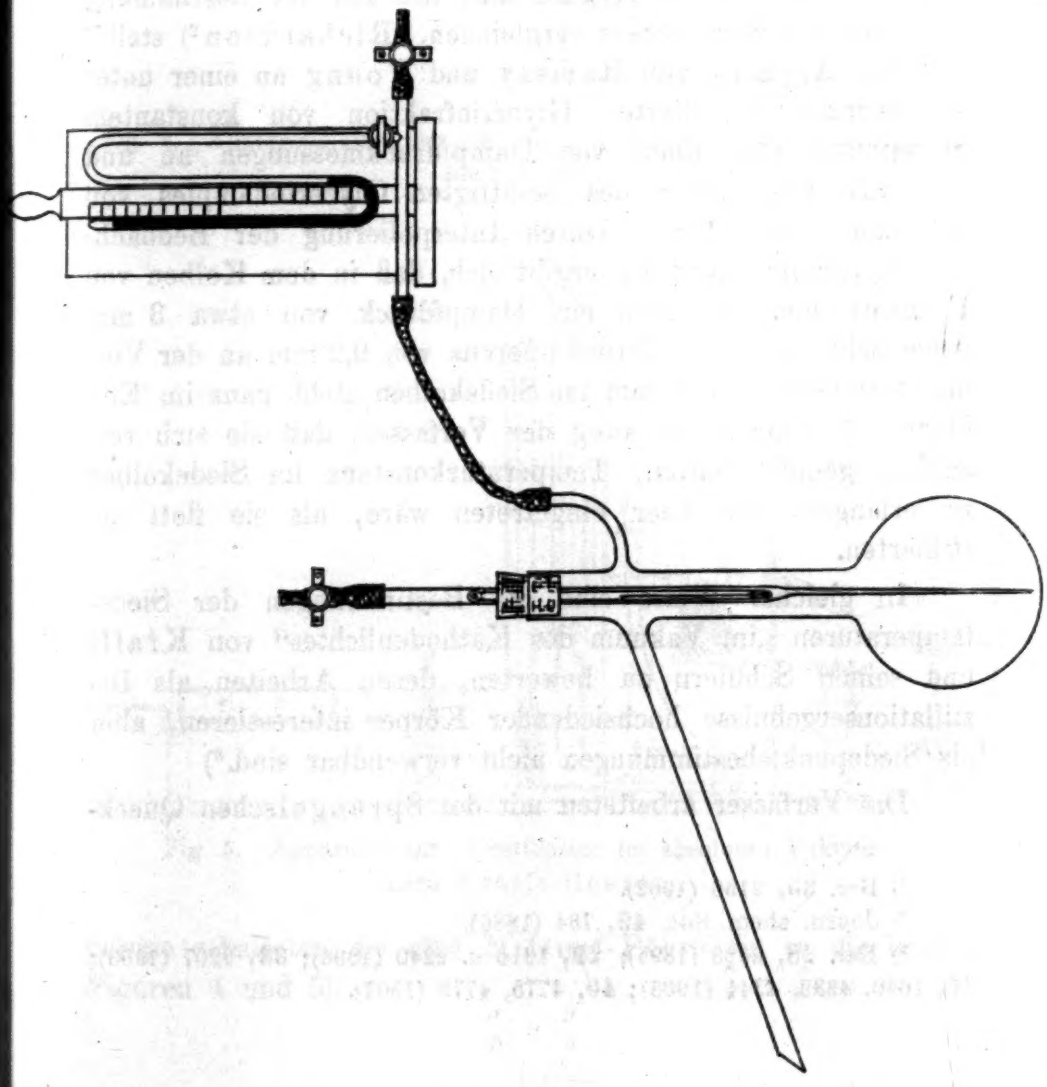


Fig. 2.

dann ist sogar der Dampfdruck im Kolben selbst nicht mehr konstant und man wird infolge dessen starke Temperaturschwankungen beobachten können.

Fischer und Harries[1]) haben es mit einer besonders wirksamen Luftpumpe nach Geryk erreicht, nach ihrer Meinung bei 0,25 mm Druck zu destillieren. Nach der Zeichnung in der Veröffentlichung ihrer Arbeit ist das Manometer weit ab vom Destillationskolben durch viele Rohre und Hähne von ihm getrennt zwischen Vorlage und Luftpumpe angebracht. Temperatur- und Druckbeobachtung entsprechen einander nicht; die Temperatur ist für die abgelesene Druckangabe zu hoch, oder der Druck für die Temperaturangabe zu niedrig. Für Glycerin fanden die Verfasser z. B. 143° bei vermeintlich 0,2 mm Druck. Diese Angabe läßt sich mit der Bestimmung eines anderen Beobachters vergleichen. Richardson[2]) stellte mit dem Apparate von Ramsay und Young an einer unter Minderdruck destillierten Glycerinfraktion von konstantem Siedepunkte eine Reihe von Dampfdruckmessungen an und fand als Temperatur des gesättigten Glycerindampfes von 0,23 mm Druck 118°. Durch Interpolierung der Beobachtungen von Richardson ergibt sich, daß in dem Kolben von Fischer und Harries ein Dampfdruck von etwa 3 mm geherrscht hat. Eine Druckdifferenz von 0,2 mm an der Vorlage gemessen und 3 mm im Siedekolben steht ganz im Einklang mit einer Bemerkung der Verfasser, daß sie sich vergeblich gemüht hätten, Temperaturkonstanz im Siedekolben zu erlangen, die aber eingetreten wäre, als sie flott destillierten.

In gleicher Weise sind die Bestimmungen der Siedetemperaturen „im Vakuum des Kathodenlichtes“ von Krafft und seinen Schülern zu bewerten, deren Arbeiten als Destillationsergebnisse hochsiedender Körper interessieren, aber als Siedepunktsbestimmungen nicht verwendbar sind.[3])

Die Verfasser arbeiteten mit der Sprengelschen Queck-

---

[1]) Ber. 35, 2158 (1902).

[2]) Journ. chem. Soc. 49, 764 (1886).

[3]) Ber. 28, 2583 (1895); 29, 1816 u. 2240 (1896); 33, 3207 (1900); 36, 1690, 4339, 4344 (1903); 40, 4775, 4779 (1907).

silberluftpumpe mit der v. Baboschen Kombination der gewöhnlichen Wasserluftpumpe. Zwischen Vorlage und Luft-

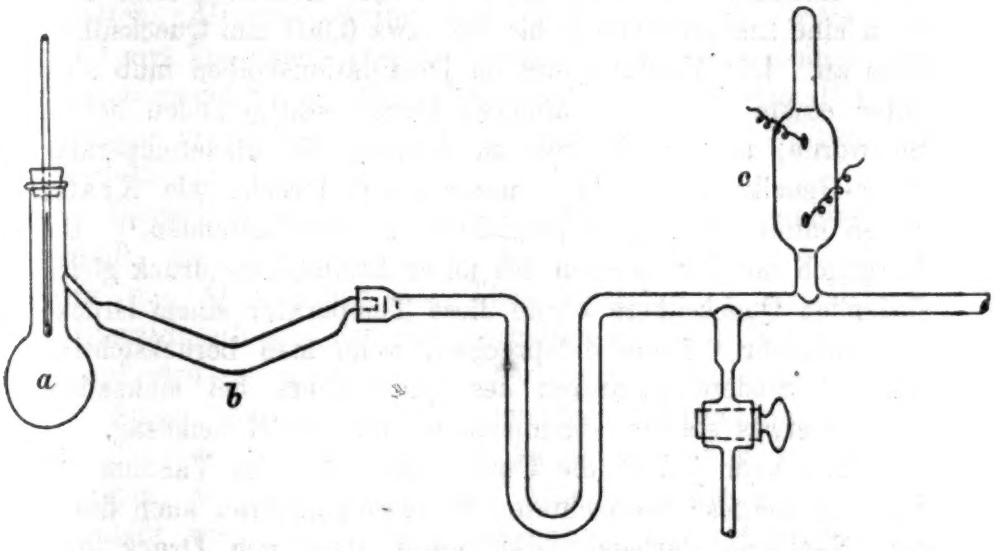


Fig. 4. Apparatur zur „Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes" nach Krafft.

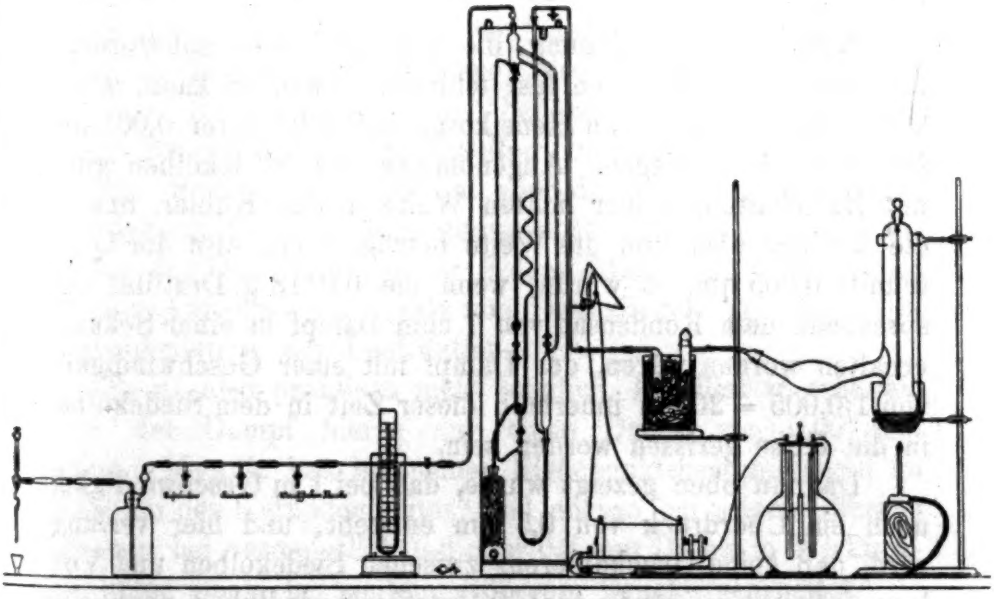


Fig. 5. Apparatur zur „Destillation im absoluten Vakuum" nach Krafft-Hansen.

pumpe schalteten sie eine Hittorf-Röhre ein (s. die beiden Figuren 4 und 5).

Es gelang ihnen, die Luft in dieser Röhre so weit zu verdünnen, daß durch das Glas das apfelgrüne Kathodenlicht erstrahlte. In den Hittorfschen Röhren nimmt man dann eine Luftverdünnung bis auf etwa 0,001 mm Quecksilberhöhe an. Die Verdampfung im Destillationskolben muß aber unter einem bedeutend höheren Druck stattgefunden haben. So wurde, um ein Beispiel zu nennen, die Siedetemperatur des n-Heneikosans, $C_{21}H_{44}$, unter 0 mm-Druck, wie Krafft diesen minimalen Druck bezeichnet, zu 129° gefunden.[1]) Bei Vergleich mit den Werten des unter Atmosphärendruck gleich siedenden Quecksilbers würde diese Temperatur einem Drucke von ungefähr 0,5 mm entsprechen, wenn man berücksichtigt, daß die Siedetemperaturen des Quecksilbers bei sinkendem Drucke etwas stärker abnehmen, als die des Heneikosan.

Man kann jedoch die Unrichtigkeit der „im Vakuum des Kathodenlichtes" beobachteten Siedetemperaturen auch durch den Nachweis darlegen, daß unter 0,001 mm Druck eine Destillation praktisch unmöglich ist. Der Dampf ist unter diesem Druck so verdünnt, daß kein merkbares Destillat erhalten wird.

Nach der Gasgleichung, die man bei diesen außerordentlich verdünnten Dämpfen fast fehlerlos anwenden kann, würde 1 cbm des Dampfes von Heneikosan bei 129° unter 0,001 mm Druck 0,0118 g wiegen. Angenommen, der Siedekolben ginge mit Beibehaltung seiner lichten Weite in den Kühler, bzw. in die Vorlage über und die Weite betrüge 8 cm, also der Querschnitt 0,005 qm, so würde, wenn die 0,0118 g Destillat entsprechend dem Kondensat von 1 cbm Dampf in einer Sekunde erhalten worden wären, der Dampf mit einer Geschwindigkeit von 1/0,005 = 200 m innerhalb dieser Zeit in dem Siedekolben in die Höhe gerissen worden sein.

Da nun oben gezeigt wurde, daß bei 1 m Geschwindigkeit noch ein Überdruck von 0,5 mm entsteht, und hier verlangt wird, daß keine Druckdifferenz zwischen Siedekolben und Vorlage auftritt, so würde auch 0,1 m Geschwindigkeit noch eine zu große Druckdifferenz verursachen. Ich will jedoch 0,1 m Geschwindigkeit der Rechnung zugrunde legen. Da sich für

---

[1]) Ber. 32, 1633 (1899).

die 0,0118 g Substanz eine Dampfgeschwindigkeit von 200 m in einer Sekunde berechnet, so wird dieselbe Substanzmenge bei einer Dampfgeschwindigkeit von 0,1 m in 2000 Sekunden erhalten. Hieraus ergibt sich, daß bei einem Druck von 0,001 mm aus einem Destillationsapparate, dessen Kolben und Übersteigrohr 8 cm lichte Weite hat, im Maximum 0,0118 g Substanz in 0,556 Stunden oder 1 g Substanz in 44,7 Stunden überdestillieren würden.

Diese Substanzmenge auf 44,7 Stunden Verdampfungszeit verteilt, ist so minimal, daß sie als Dampf nicht einmal Glas und Quecksilber des Thermometers bis zur Dampftemperatur erhitzen und darin erhalten kann; d. h. der ganze Dampf wird schon durch das Thermometer kondensiert.

Außer dieser relativ geringen Wärmeentnahme des Dampfes ist aber noch der große Wärmeabfluß zu berücksichtigen, der durch die äußere Abkühlung des Siedekolbens veranlaßt wird. Man kann behaupten, daß zur Gewinnung einer bestimmten Menge Destillat unter derartig niedrigem Druck vielleicht die 50fache Gewichtsmenge an Dampf entwickelt werden muß, denn solch unglückseliger Glaskolben ist in seinen, nicht von der siedenden Flüssigkeit bespülten Teilen ein Luftkühler, und die Destillation selbst ist eine Rücklaufdestillation, bei der nur ein sehr geringer Bruchteil des entwickelten Dampfes in die Vorlage gelangt. Selbstverständlich hat aber die hierdurch notwendige Verstärkung in der Verdampfung auch eine gleich große Erhöhung des Dampfdruckes zur Folge. Man sieht, man kommt mit der Annahme von 0,001 mm Dampfdruck zu lauter Unmöglichkeiten in der Destillation.

Es ist also praktisch nicht möglich, Destillat zu erhalten, wenn der Dampf hierzu nur einen Druck von 0,001 mm äußert. Krafft hat bei seinen Siedepunktsbestimmungen im „Vakuum des Kathodenlichtes“ und ebenso bei seinen früheren Arbeiten bei vermeintlich 0,2 oder 0,3 mm Druck in Wirklichkeit unter einem bei weitem größerem Drucke gearbeitet.

Die vermeintlich im Vakuum des Kathodenlichtes ausgeführten Siedepunktsbestimmungen haben die Verfasser als Bestimmungen im absoluten Vakuum oder unter 0 mm Druck bezeichnet. Unter diesem Ausdruck sind die Daten auch in

Beilsteins Handbuch aufgenommen, als ob es physikalische Konstanten wären.

Die Bezeichnung eines Siedepunktes unter keinem Druck ist eine contradictio in adjecto. Denn wird eine Dampftemperatur gemessen, so muß wohl auch Dampf da sein, und dieser Dampf muß auch einen Druck äußern, sonst ist es kein Dampf. Unter diesem Druck des eignen Dampfes vollzieht sich eine jede Verdampfung.

Auch der leider eingebürgerte Ausdruck „Vakuumdestillation" ist aus gleichem Grunde nicht gerade wissenschaftlich zu nennen. Dem Ausdruck liegt die falsche Auffassung zugrunde, als ob es genügte, den Raum über dem verdampfenden Körper völlig luftleer zu machen, um dadurch eine Verdampfung ohne Druck zu erzielen. Man erhält zwar eine Verdampfung ohne Luftdruck, aber nicht ohne Druck. Maßgebend für die Größe der Verdampfung eines Körpers ist nur der Druck des eignen Dampfes. Die Gegenwart eines fremden Dampfes oder Gases beeinflußt die Schnelligkeit der Verdampfung; von ihr ist auch die Erscheinung des Siedens abhängig; aber das Endresultat, der Gleichgewichtszustand zwischen der Flüssigkeit und seinem Dampfe wird von einem fremden Gase nur so weit berührt, als sich Löslichkeits- oder chemische Affinitäten geltend machen. —

Die örtliche Trennung des Manometers vom Thermometer ist auch die Ursache, daß man vielfach von den Vorgängen bei dem Sieden einer Flüssigkeit keine richtige Vorstellung hat. Man sieht wohl am Thermometer die Schwankungen der Dampftemperatur, ohne zu erkennen, daß sich konform diesen Temperaturschwankungen auch der Druck des Dampfes ändert.

Taucht der Kolben nicht vollständig in das Heizbad ein, so daß er teilweis als Luftkühler wirkt, so kann man bei der Destillation hochsiedender Flüssigkeiten im Innern ein nach oben strebendes Dunstgebilde sehen, das deutlich durch eine schmale oder breitere dunstfreie Zone von der Glaswand getrennt ist. Durch die Dampfentwicklung aus der von unten geheizten Flüssigkeit entsteht eine vertikale Dampfströmung nach oben, die so stark ist, daß feinst zerstiebte Flüssigkeitsteilchen mit in die Höhe gerissen werden; daher rührt die

Sichtbarkeit dieser Dampfsäule. Die auf die kühlere Glaswand treffenden Dampfmoleküle vereinigen sich sofort zur Flüssigkeit und werden der Dampfatmosphäre entzogen. Um den Betrag dieses Kondensats sinken Temperatur und Druck an dieser Stelle.

Da in dem Raume, in dem sich die Kondensation abspielt, infolgedessen ein entsprechend starker Unterdruck entsteht, stürzen aus dem Innern des Siedekolbens, wo ein höherer Druck herrscht, sofort Dampfmoleküle zum Ausgleich des Minderdrucks an die Wandungen, um dort ebenfalls zu Flüssigkeit zu werden. Außer der sichtbaren vertikalen Dampfströmung ist also noch eine zweite unsichtbare vorhanden, die von der ersteren nach den Glaswandungen zu gerichtet ist.

Der andauernden Dampfentziehung kann die Dampfentwicklung aus der siedenden Flüssigkeit nur schwer nachkommen, wenn die Differenz zwischen der Lufttemperatur und der Siedetemperatur groß ist. Die Dunstwolke steigt in die Höhe und fällt anscheinend teilweis wieder zurück. Die Wärmezufuhr durch die Heizung und der Wärmeverlust durch die Abkühlung kämpfen mit einander. Es sieht dann aus, als ob die Wolke zu schwer wäre, um sich erheben zu können, und doch ist das Gewicht des Dampfes außerordentlich gering. Ein Liter von dem gesättigten Dampfe von Naphtalin wiegt z. B. bei 70° unter 2,9 mm Druck 0,0179 g.

Dieser eben geschilderten Siedeerscheinung gibt Krafft eine besondere Deutung, auf die ich hier eingehen möchte, weil Krafft in einer Reihe von Abhandlungen ausführliche Untersuchungen daran knüpft.[1])

Im Verlauf seiner Destillationen „im Vakuum des Kathodenlichtes“ bemerkte er ebenfalls die mangelnde Konstanz der Dampftemperatur. In der Meinung jedoch, daß im Kolben

[1]) Krafft, Ber. 32, 1623 (1899); Krafft und Lehmann, „Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung im Vakuum des Kathodenlichtes“, Ber. 38, 242 (1905); Krafft u. Bergfeld, daselbst 254; Krafft, „Der Siedepunkt im Vakuum, eine neue Konstante und deren Bedeutung“, daselbst 262.

durchgehends derselbe Druck wie in der Hittorffschen Röhre herrsche, sucht er diese durch Druckschwankungen verursachten Temperaturunterschiede mit der Schwere der sichtbaren Dunstwolke in ursächlichen Zusammenhang zu bringen. Um diese Erscheinung noch besser zu studieren, konstruierte er besonders hohe Siedekolben, in die das Thermometer während des Destillationsversuches verschieden tief eingesenkt werden konnte.

Er sagt nun wörtlich: „Hiernach findet für die im Vakuum aufsteigenden Dämpfe, die man an der Oberfläche der siedenden Flüssigkeit mit vollem Rechte insofern als gesättigte bezeichnen kann, als sie der Schwerkraft das Gleichgewicht halten, wenn sie außerdem noch durch entsprechende Wärmezufuhr in eine größere Höhe emporgetrieben werden, nach oben hin Entspannung und Abkühlung statt. Oder: jede einzelne Dampfschicht hebt die über ihr befindliche empor und kühlt sich durch diese Arbeitsleistung ab, und daher bekommt man in den oberen Schichten, auf die schließlich kein bedeutender auflagernder Dampf mehr drückt, annähernd diejenige Temperatur, bei welcher eben noch die Schwerkraft überwunden wird, also die Siedetemperatur für das Vakuum."

Mit der Schwerkraft kann man diese Siedeerscheinung unmöglich in Zusammenhang bringen, am wenigsten mit der Schwere solch verdünnter Dämpfe. Krafft widerlegt sich auch selbst, indem er in seinem verlängerten Destillationsapparate den Siedepunkt des Quecksilbers „für das Vakuum des Kathodenlichtes" bestimmte. Tauchte das Quecksilbergefäß des Thermometers eben in das siedende Quecksilber ein, so zeigte das Thermometer 174° an. Als dann das vertikal verschiebbare Thermometer höher und höher eingestellt wurde, nahm auch die Temperatur des Dampfes fortdauernd ab, bis es 195 mm von der Oberfläche des siedenden Quecksilbers entfernt, an der Übergangsstelle der Dämpfe in die Vorlage, nur noch 152° angab, also 22° weniger.

Der Dampfdruck des Quecksilbers ist sehr genau untersucht. Wählen wir die Bestimmungen von Hertz[1]), so hat ein gesättigter Quecksilberdampf von 174° einen Druck von

[1]) Ann. Phys. 17, 193 (1882).

7,5 mm und ein solcher von 152° einen Druck von 3,2 mm. Während also abseits vom Siedekolben in der Hittorfschen Röhre nahe an der Luftpumpe ein Druck von etwa 0,001 mm herrschte, geschah die Destillation in Wahrheit unter einem Drucke von 3,2—7,5 mm. Das Temperaturgefälle der Dunstwolke im Siedekolben von 22° entsprach einem Druckgefälle von 4,3 mm.

Wir haben hier ein lehrreiches Beispiel dafür, zu welch falschen Resultaten Siedepunktsbestimmungen führen können, wenn Thermometer und Manometer örtlich getrennt angebracht werden, wenn das Manometer der unmittelbaren Berührung des Dampfes entzogen wird.

Damit entfallen auch all die weiteren Folgerungen, die Krafft und seine Mitarbeiter aus den Untersuchungen gezogen haben.

Die unrichtige Auffassung über die Ursache des Temperaturgefälles in einem Dampfstrom hat sich auch Chr. Hansen zu eigen gemacht. In dem 1909 erschienenen Werke „Th. Weyl, die Methoden der organischen Chemie, Leipzig, G. Thieme", behandelt er S. 229 in einem besonderen Kapitel den vermeintlichen Zusammenhang der erwähnten Temperaturabweichungen mit den Molekulargewichten. Er spricht ebenfalls von einer „Destillation im absoluten Vakuum" und meint, daß die Temperaturabnahme der Dampfsäule im Siedekolben durch die Wärmeleitung und die eigne Schwere des Dampfes verursacht sei, gibt aber zu, daß hierfür das Temperaturgefälle einer solchen Dunstwolke zu groß sei. Die komplizierte Frage möge die theoretische Physik lösen.

Auch die kürzlich erschienenen Abhandlungen von F. Krafft und A. Knocke[1]): „Über die Flüchtigkeit von Arsen und Thallium im Vakuum und über eine Methode zur Berechnung des Siedepunkts von Metallen", ferner von Chr. Hansen[2]): „Über Verdampfung und Sublimation, insbesondere hochmolekularer Kohlenstoffverbindungen bei Minimaltemperaturen im Vakuum" (mitgeteilt von F. Krafft), auch diese Arbeiten beruhen auf denselben irrtümlichen Voraussetzungen und sind deshalb in ihren Resultaten nicht verwendbar.

---

[1]) Ber. 42, 202 (1909). [2]) Daselbst 210.

Die Verfasser brauchten nur die einschlägige physikalische Literatur zu berücksichtigen; sie würden dann erkannt haben, daß eine Destillation im absoluten Vakuum nicht vorkommen kann. Das Beispiel des Quecksilbers, dessen Siedetemperatur unter 3,2 mm statt unter 0 mm bestimmt wurde, habe ich schon erwähnt. In der Hansenschen Abhandlung ist eine Beobachtung der Siedetemperatur des Natriums unter vermeintlich Null-Millimeterdruck mitgeteilt; die Temperatur ist 418°. Nach A. Gebhardts[1]) Untersuchungen äußert aber gesättigter Natriumdampf bei 420° einen Druck von 2,0 mm, bei 400° 1,4 mm, also bei 418° 1,94 mm.

Daß die Siedepunktsbestimmungen von Krafft und seinen Mitarbeitern untereinander gewisse regelmäßige Beziehungen erkennen lassen, trotzdem sie einem anderen Dampfdruck als dem angenommenen entsprechen, erklärt sich leicht daraus, daß die wahren Dampfdrucke bei gleicher Destillationsführung in der Regel nicht allzuweit von einander abweichen werden.

Außer diesem „Siedepunkt unter 0 mm" wollen Krafft[2]) und seine Mitarbeiter noch eine andere Konstante einführen, die sog. „minimale Verdampfungstemperatur". Als solche gilt ihnen diejenige Temperatur, bei der die Substanz die ersten merkbaren Spuren der Verdampfung zeigt, z. B. ein eben sichtbarer Metallspiegel in der Vorlage oder ein wägbarer Verdampfungsverlust (in etwa 10 Stunden 0,0001 g bis 0,001 g). Eine Reihe derartig bestimmter minimaler Verdampfungstemperaturen werden mitgeteilt.

Gegen diese neue Konstante läßt sich mehreres einwenden. Theoretisch beginnt die erste Dampfentwicklung einer Substanz bei der geringsten Erhebung über dem absoluten Nullpunkt; man kann daher sagen, daß die minimale Verdampfungstemperatur für alle Körper der absolute Nullpunkt ist. Wann aber die Verdampfung praktisch merkbar wird, das ist Auffassungssache, ist jedenfalls kein fixierter Temperaturgrad. Außerdem liegt der Auffassung der Verfasser noch eine andere irrtümliche Annahme zugrunde. Die Dampfentwicklung einer nicht siedenden Substanz, d. i. die Verdunstung, hängt nicht

[1]) Ann. Phys. Beibl. 29, 945 (1903).

[2]) Ber. 36, 1690 (1903), und die späteren schon erwähnten Abhandlungen.

nur von dem Wärmegrad ab, sondern außerdem noch von der Oberflächengröße der verdunstenden Substanz, bei festen Körpern also von dem Zerkleinerungsgrade; schließlich sprechen noch andere experimentelle Nebenumstände bei einer Verdampfung ohne Sieden mit.

Da Krafft mit einer Quecksilberluftpumpe gearbeitet hat, so konnte auch kein niedrigerer Druck an der Luftpumpe erzielt werden, als ein gesättigter Quecksilberdampf bei der Lufttemperatur äußert, d. i. 0,0013 mm bei 20°. Durch stärkere Abkühlung der betreffenden Teile der Apparatur erreichte es Krafft, den Quecksilberdampf so weit zu verdünnen, daß sogar das Kathodenlicht wieder erlosch, so daß also der Druck des Quecksilberdampfes erheblich unter 0,001 mm gesunken war. Auf den Dampfdruck der Substanz im Siedekolben hatte diese Maßnahme freilich nicht den geringsten Einfluß, denn bei dem genannten Minimaldruck an der Luftpumpe wurde unter anderem der Siedepunkt des Natriums zu 418° beobachtet, der, wie schon erwähnt, einem Druck von 1,94 mm entspricht.

Der geschätzte Verfasser, dem die Laboratoriumspraxis der organischen Chemie die Einführung der Minderdruckdestillation verdankt, hat sich meines Erachtens unnötige Mühe gemacht, den Druck bei der Destillation möglichst weit herabzudrücken. Dampfdrucke von 0,001 mm und selbst von 0,1 mm, wenn sie wirklich im Siedekolben herrschen, sind für eine Destillation praktisch wertlos, weil der Dampf allzusehr verdünnt und das Destillat infolgedessen zu minimal ist. Viel wichtiger ist es, den Siedekolben vor jeder Abkühlung zu schützen, damit wirklich destilliert wird, und nicht eine Rücklaufdestillation entsteht, wie sie in der Laboratoriumspraxis die Regel bildet.

Man glaubt alles getan zu haben, wenn man den Siedekolben durch umgelegtes Asbestpapier vor Luftzug geschützt hat. Bei einer Siedepunktsbestimmung und auch bei einer Destillation unter wenigen Millimetern Druck ist der Kolben ganz in das Heizbad einzutauchen, so daß eben noch der Quecksilberstand am Thermometer abgelesen werden kann. Jedes Gramm n-Caprylsäure z. B., das an der inneren Kolbenwand als Kondensat herabrieselt, stammt von 0,48 l Dampf mit 237,5° Temperatur und 760 mm Druck; aber von 62,9 l Dampf mit 105° und 2,6 mm Druck.

Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

VI. Über kernsubstituierte Triphenylmethanfarbstoffe;

von

H. Finger.

Über die Beeinflussung von Färbungen der Triphenylmethanfarbstoffe durch Kernsubstituenten liegt größeres Beobachtungsmaterial vor; besonders sei hier auf die Nölting-schen Arbeiten und die Veröffentlichungen von Reitzenstein hingewiesen. Auch in dem mir unterstellten Laboratorium sind auf meine Veranlassung schon vor längerer Zeit einige diesen Gegenstand betreffende Untersuchungen vorgenommen worden, die Veröffentlichung derselben hat sich aus verschiedenen Gründen verzögert.

Im folgenden gebe ich vorzugsweise die Resultate zweier Arbeiten, deren experimentelle Durchführung den Herren Wörner und F. Pośpiech übertragen war.

Nach dem Homolkaschen Verfahren ist ein Trichlorfuchsin[1]) aus o-Chloranilin und ein Trimethoxyfuchsin aus o-Anisidin dargestellt worden. Die mit diesen Farbstoffen erhaltenen Ausfärbungen zeigen gegenüber dem Ton des Neufuchsins eine schwache Aufhellung durch Chlor, eine Vertiefung bis Violett durch die Methoxylgruppen.

Über das zur Darstellung des Trichlorfuchsins benötigte Kondensationsprodukt von o-Chloranilin und Formaldehyd liegt bereits eine kurze Notiz von Bischoff und Reinfeld[2]) vor, die zu Beginn der Arbeit uns nicht bekannt war. Es wurde anfangs die Kondensation in wäßriger Lösung unter Schütteln vorgenommen und das Reaktionsprodukt durch Wasserdampfdestillation und Kristallisation aus Alkohol gereinigt. Späterhin

---

[1]) Vergl. auch Chem. Centralbl. 1907, I, S. 1197.

[2]) Ber. 36, 45.

wurde, der Vorschrift von Bischoff und Reinfeld entsprechend, in alkoholischer Lösung gearbeitet, jedoch die Verwendung von etwas mehr Alkohol für zweckmäßig befunden. Abweichend von den genannten Autoren wurde der Schmelzpunkt stets bei 74° gefunden (statt 84°). Der Körper ist von seinen Entdeckern bereits als Methylendi-o-chloranilin erkannt worden. Zwei von Herrn Wörner in Benzollösung nach der Gefriermethode ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen ergaben die Werte 264 und 257,3; die Theorie fordert 267.

Zur Verwandlung des Methylendichloranilins in das isomere pp'-Diamido-mm'-dichlordiphenylmethan läßt sich das von Eberhardt und Welter[1]) für ähnlichen Fall angegebene Verfahren nicht anwenden, hingegen gelingt die Umlagerung leicht durch Erhitzen mit o-Chloranilin und dessen Chlorhydrat.

10 g Methylendichloranilin, 40 g o-Chloranilin und 20 g Chlorhydrat werden in alkoholischer Lösung mit Rückflußkühler 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Verjagen des Alkohols wird hinreichend alkalisch gemacht und überschüssiges Chloranilin mit Wasserdampf abgetrieben. Der anfangs ölige Rückstand erstarrt in der Kälte bald. Nach dem Absaugen wäscht man mit Wasser, preßt die Masse auf dem Tonteller ab und trocknet. Ausbeute 9 g. Heißes Wasser löst wenig, leicht hingegen wird die Substanz von verdünnten Säuren, Äther und Alkohol aufgenommen. Zum Umkristallisieren dient verdünnter Alkohol, dem wenig Tierkohle zugesetzt ist. Der Schmelzpunkt wurde zu 105° bestimmt. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base erhält man ein durch Wasser leicht zerfallendes Dichlorhydrat vom Schmelzpunkt 201°.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2Cl_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 58,44	59,00	58,54 %
H = 4,54	4,76	4,71 „
N = 10,50	10,50	10,85 „
Cl = 26,52	26,43	26,38 „.

Das Molekulargewicht, nach der Gefriermethode in Benzol bestimmt, wurde zu 269,6 gefunden; berechnet sind 267.

[1]) Ber. 27, 1807.

Berechnet für 2 Mol. Salzsäure des Dichlorhydrats:	Gefunden:
Cl = 20,85	20,8 %.

Die Darstellung des Trichlorfuchsins kann folgendermaßen geschehen.

10 g der Diphenylmethanbase, 20 g o-Chloranilin, 25 g Chloranilinchlorhydrat und 12 g 80-prozent. Arsensäure werden im Ölbad erhitzt. Gegen 130° tritt Rotfärbung auf; nach weiterem zweistündigem Erhitzen auf 160° besitzt die Schmelze metallisch glänzende grüne Oberflächenfarbe. Das zerkleinerte Schmelzgut wird nach dem Alkalischmachen vom überschüssigen Chloranilin durch einen Dampfstrom befreit; es hinterbleibt ein schwarzes sandiges Pulver oder eine spröde kompakte Masse. Unter dem Mikroskop betrachtet, scheint das Pulver aus braunen, durchscheinenden, winzigen Kügelchen zu bestehen. Lösungen der Rohbase in Äther, Alkohol, Benzol zeigen grüne Fluorescenz. Die vermutlich aus Acridinbasen usw. bestehenden Verunreinigungen können in der Weise beseitigt werden, daß man tropfenweise ätherische Salzsäure zur Ätherlösung der Base fließen läßt, bis die Fällung des Fuchsinfarbstoffes beendigt ist; das ätherische Filtrat ist gelb mit grüner Fluorescenz. Nach Lösen der dunkelroten Flocken des Farbstoffes in Alkohol und Verdünnung mit Wasser wird die Base durch Alkalien gefällt, wieder in Äther gelöst, nochmals ätherische Salzsäure zugegeben usw., bis die Fluorescenz verschwunden ist. Kristallinisch und farblos konnte die Farbbase nie erhalten werden, sie mag ganz oder teilweise der Chinonimidbase Homolkas entsprechen.

Der aus Ätherlösung mit Salzsäure gefällte Fuchsinfarbstoff bildet ein dunkelrotes Pulver mit metallisch glänzender grüner Oberflächenfarbe. Alkohol löst leicht, Wasser in der Kälte schwer. Bei verdünnten wäßrigen Lösungen ruft Erwärmen auf 80° ein Verschwinden der Farbe hervor; letztere kehrt auch nach dem Erkalten nicht wieder, wenn nicht Spuren Salzsäure zugesetzt werden. Gegen tierische Membran besitzt der Farbstoff in Lösung die Eigenschaft der Colloide. Während eine Stickstoffbestimmung leidlichen Wert ergab (N = 9,59 % statt 9,86 %) fielen Chlorbestimmungen stets etwas zu niedrig aus. Da sich herausstellte, daß beim Trocknen im Trockenschrank

der Chlorgehalt stetig abnimmt, wurde aus alkoholischer Lösung ein Monopikrat gefällt, dessen Chlorgehalt 17,49 % betrug; theoretisch erforderlich sind 17,2 %.

pp'-Diamido-mm'-dimethoxydiphenylmethan,

das zur Herstellung des entsprechenden Fuchsins dient, wird aus Methylendi-o-anisidin[1]) erhalten, indem 30 g dieser Substanz mit 60 g salzsaurem o-Anisidin und 120 g o-Anisidin 8 Stunden lang in 600 ccm Alkohol am Rückflußkühler gekocht werden. Der Alkohol wird sodann abdestilliert und das überschüssige Anisidin mit Wasserdampf nach Alkalizusatz abgetrieben. Zur salzsauren Lösung des dunklen öligen Rückstandes wird so lange Sodalösung zugetropft, als noch harzige Massen ausfallen, schließlich wird nach dem Filtrieren die Base völlig mit Soda niedergeschlagen. Man kristallisiert zuerst aus Benzol-Ligroin, dann aus Alkohol um, bis der Schmelzpunkt bei 100° liegt.

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_2N_2$:	Gefunden:
C = 69,77	69,91 %
H = 6,97	6,90 „
N = 10,85	10,77 „.

Das Diacetylderivat der Base vom Schmelzp. 180,5° wird erhalten durch Acetylieren mit Acetanhydrid und Spuren Schwefelsäure in Eisessiglösung. Nach dem Fällen des Produktes mit Wasser und Behandeln mit heißem Wasser kristallisiert man erst aus Essigester, dann aus Alkohol um; es wurden so kleine warzenförmige Kristalle vom angegebenen Schmelzpunkt erhalten.

Berechnet für $C_{19}H_{22}O_4N_2$:	Gefunden:
C = 66,67	66,23 %
H = 6,43	6,54 „
N = 8,18	8,09 „.

Diacetyldiamidodimethoxybenzophenon.

Durch Oxydation von 1 Teil obiger Diphenylmethanbase mit 2 Teilen Bichromat, 1 Teil Schwefelsäure und 4 Teilen Wasser bei 100° entstehen weiße klumpige Massen des entsprechenden Ketons; die aus Alkohol oder besser Essigester

[1]) Ber. 36, 48.

in schwach gelblichen Kristallblättchen erhaltene Substanz schmilzt bei 208°—209°.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_5N_2$:	Gefunden:
C = 64,04	64,2 %
H = 5,62	5,72 „
N = 7,86	7,93 „.

Diamidodimethoxybenzophenon.

Zur Entacetylierung wird das Diacetylderivat mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, die Base dann mit Alkali gefällt und aus Alkohol kristallisiert; sie bildet derbe, gelbliche Kriställchen vom Schmelzp. 227°.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_3N_2$:	Gefunden:
C = 66,18	66,09 %
H = 5,88	5,95 „
N = 10,29	10,34 „.

Diamidodimethoxybenzhydrol

wird aus vorstehend beschriebenem Keton durch Reduktion mit 5-prozent. Natriumamalgam in alkoholischer Lösung dargestellt. Aus dem Filtrat wird der Alkohol verjagt und dann das mit Benzol aufgenommene Hydrol mit Ligroin gefällt. Das so erhaltene feine gelbe Pulver zeigt bereits bei 135° Veränderung, schmilzt jedoch erst gegen 160°. Eisessig löst in der Kälte mit gelber Farbe, die beim Erwärmen vorübergehend in Grün, dann in Violettrot umschlägt.

Trimethoxy-p-fuchsin.

Diamidodimethoxydiphenylmethan oder auch die zugehörige Methylenbase wird mit o-Anisidinchlorhydrat, o-Nitroanisol und etwas Eisenchlorid drei Stunden lang auf 180° erhitzt. Die spröde bronceglänzende Schmelze extrahiert man mit Essigsäure und fällt aus der erhaltenen Lösung das Fuchsin mit Kochsalz. Die kupferfarbenen, grünglänzenden Farbkörner lösen sich leicht in Wasser und Alkohol mit blauvioletter Farbe auf. Zur Reinigung wird der Farbstoff mit absolutem Alkohol aufgenommen und die Lösung verdunstet. Der amorphe spröde Rückstand wird mehrere Stunden lang im Vakuum bei 100° getrocknet; er enthält noch 1,5 % Aschenbestandteile. Unter

Berücksichtigung dieses Aschengehaltes wurde die Analyse berechnet.

Berechnet für $C_{22}H_{24}O_8N_2Cl$:	Gefunden:
C = 63,85	64,01 %
H = 5,84	5,84 „
N = 10,16	10,00 „.

Die mit Ammoniak aus Lösung gefällte Farbbase ist fast schwarz, sie wird von Äther mit braungelber Farbe gelöst.

Über Terpinene;

von

J. Kondakow.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des pharmazeutischen Instituts zu Dorpat.)

Die Frage über die Konstitution der Terpinene, welche sich lange in unbestimmter Lage befanden und wenig berücksichtigt wurden, wird in den letzten zwei Jahren lebhaft erörtert. Diese Periode fällt gerade mit der Zeit zusammen, wo durch die Untersuchungen aus unserem Laboratorium der Übergang von Verbindung des Trioceanringes (Thuylalkohol, Thujen, Sabinen) in Terpinenderivate[1]) festgestellt wurde; dadurch war ein bis dahin unbekanntes Verfahren zur Darstellung der letzteren in reinem Zustande gegeben. Wie auch einige Forscher die Frage in verschiedener Weise beurteilen, so werden doch die Ergebnisse im Bereiche sowohl der Trioceanverbindungen, als auch besonders der Terpinenderivate in der Geschichte derselben einen gebührenden Platz einnehmen, und man wird anerkennen, daß ich zur schnellen Aufklärung der Frage in der Terpinenreihe beigetragen habe. In letzterer Zeit hat ein Spezialist in der Terpenfrage, Semmler[2]), unseren Untersuchungen in der Reihe anderer den entsprechenden Platz

[1]) Dies. Journ. [2] 77, 135 (1908).
[2]) Ber. 39, 4416 u. 4420 (1906); 40, 755 (1907).

eingeräumt. Welch eine Bedeutung sie sowohl für die Darstellung des reinen Terpinens als auch für die schnelle Aufklärung seines Baues hatten, ersehen wir daraus, daß die bis zu unseren Untersuchungen existierenden Verfahren zur Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffs erstens niemals ihn in reinem Zustande ohne zahlreiche schwer zu entfernende Beimengungen gaben, zweitens waren sie mit stark isomerisierenden und noch bis jetzt wenig aufgeklärten Vorgängen verknüpft; drittens konnte das Nitrosit, die einzige für Terpinen charakteristische Verbindung, nicht nur nicht in den Kohlenwasserstoff umgewandelt werden, sondern es ist bis jetzt auch noch nicht bekannt, aus welchem Kohlenwasserstoff er entsteht.

Unsere Untersuchungen und die auf sie folgenden berechtigen zur Hoffnung, daß die Konstitution des Terpinens baldigst aufgeklärt werden wird. Von den zahlreichen theoretisch möglichen Konstitutionsformeln, die von verschiedenen Forschern vorgeschlagen wurden, bleibt nur die eine, die eines $\Delta_{1,4}$ Menthadiens, und nicht zwei, wie vor nicht langer Zeit Harries[1]) und Semmler[2]) annahmen, übrig. Der erste stützte sich dabei mehr auf theoretische und eigentlich unbestimmte und wenige Erwägungen, als auf festgestellte Tatsachen. Diese beiden Kohlenwasserstoffe sind p-Menthadien $\Delta_{1,4}$, $\Delta_{1,3}$, für welche v. Baeyer[3]) das Dipenten ansah, von der unrichtigen Formel des Terpins und seiner Dehydratationsprodukte ausgehend. Wallach[4]) irrte sich auch, als er früher aus den nicht richtig festgestellten Formeln des Terpins und Carvonderivats auf das Terpinen schloß. Selbstverständlich haben diese Konstitutionsformel und auch die anderen, welche auf unrichtigen Tatsachen basierten, ihre Bedeutung verloren. Sie gewannen aber von neuem an Bedeutung, als von uns neue Verfahren zur Gewinnung ihrer eigentlichen reinen Derivate gefunden wurden; wie es sich jetzt erwies, entspricht ihre Konstitution der alten Terpinformel. Von den zwei erwähnten möglichen Konstitutionsformeln hält Harries das Terpinen für ein p-$\Delta_{1,4}$ Menthadien, indem er den aus Methylisopro-

[1]) Ber. 35, 1169 (1902).
[2]) Ber. 40, 2966 (1907); Handbuch der Äther. Öle. Bd. II, S. 412.
[3]) Ber. 27, 441 (1894).
[4]) Ber. 24, 3989 (1891); Ann. Chem. 277, 146 (1893).

pylchinit von v. Baeyer[1]) erhaltenen Kohlenwasserstoff als solchen ansieht. In der Folge neigte er aber zur alten Konstitutionsformel $\Delta_{1,3}$ hin, zu welcher auch Wallach[2]) und Brühl[3]) gelangten. Die erste Formel wurde von Harries verlassen, als das Terpinennitrosit in Carvenon umgewandelt wurde, obgleich gerade das von ihm synthesierte p-$\Delta_{1,3}$ Menthadien dem widersprach, weil, obschon es einige Eigenschaften des Terpinens hatte, es sich von ihm durch eine größere Molekularrefraktion unterschied und kein Nitrosit gab. Die von Harries verlassene Formel des Terpinens nahm Semmler[4]) an.

Auf solche Weise war von allen Terpinenformeln, die von verschiedenen Forschern bis zum Jahre 1906 vorgeschlagen wurden, nur die von Harries auf die Konstitution des Carvenons aufgebaut, die übrigen Formeln sind auf theoretischer Basis ausgeführt. Etwas ganz anderes muß man über die Ergebnisse vom Jahre 1906 sagen; die Konstitutionsformeln stützen sich auf direkte Tatsachen, auf den Bau von Ausgangsverbindungen, welche nur Isomere von Terpinen geben.

In Hinblick auf die Darstellungsmethoden dieses Kohlenwasserstoffs und seine hauptsächlichsten physikalischen und chemischen Eigenschaften gelangen wir zum Schluß, daß das Terpinen, welches das kristallinische Nitrosit bildet, ein p-$\Delta_{1,4}$ Methadien ist. Als Hauptverfahren, welches in letzterer Zeit zur Gewinnung von Terpinen benutzt wird, dient das von uns angewandte: durch Überführung der Mono- und besonders der Cis- und Transdihaloidhydrate des Terpinens, erhalten aus Verbindungen der Thuylreihe mit dem Trioceanringe.

In der Tat wurde er zuerst durch Abspalten von Chlorwasserstoff mittels alkoholischer Kalilauge, welche keine Isomerisation hervorruft, aus festem Sabinendichlorhydrat gewonnen.[5]) Er siedete bei 174°—178°; $d_{20°} = 0{,}8444$; $n_D = 1{,}47898$; $MR = 45{,}67$ (45,25). Aus derselben Verbindung wurde derselbe Kohlenwasserstoff von Weber[6]) erhalten, er

[1]) Ber. 27, 441 (1894).
[2]) Ann. Chem. 362, 304 (1908).
[3]) Ber. 41, 3715 (1908).
[4]) Ber. 40, 2167 (1907).
[5]) Chem.-Ztg. 26, 722 (1902); dies. Journ. [2] 69, 176 (1904).
[6]) Ann. Chem. 238, 105 (1887).

fand die Siedetemperatur 180°—183°. Dasselbe Dichlorhydrat hat vor kurzem Wallach[1]) mittels Anilin, wie Weber, in Terpinen überführt. Siedetemp. 179°—181°. $d_{20°} = 0{,}846$; $n_D = 1{,}4789$; $MR = 45{,}58$. Das flüssige Cis-Dibromhydrat des Terpinens, welches von Dipentenderivaten gereinigt war, gab ein Terpinen von der Siedetemperatur 179°—185°; $d_{18/4} = 0{,}8449$; $n_D = 1{,}48074$; $MR = 45{,}78$. Aus dem festen Trans-Terpinendibromhydrat erhielt Tschugaeff[2]) durch Chinolin, Wallach[3]) durch Anilin Terpinen, für welches ersterer nur die Siedetemperatur 177°—179° bestimmte, der letztere auch andere Eigenschaften anführte. Siedep. 179°—181°; $d_{20} = 0{,}845$; $n_D = 1{,}4789$; $MR = 45{,}58$. Als diese Hauptverfahren gefunden waren, erschienen auch neue; einige von ihnen basierten auf Umwandlungen der zwischen dem Terpinen und seinen Dihaloidhydraten liegenden ungesättigten Monohaloidhydraten oder ihnen entsprechenden Alkohole, die anderen auf Umwandlungen ungesättigter Verbindungen, welche den Trioceanring der Thuylderivate unverändert behielten, aber während der Reaktion auflösten. Diese und andere Verbindungen waren in Terpinen zuerst in unserem Laboratorium umgewandelt worden; darauf wurden dieselben Verfahren auch in anderen Laboratorien angewandt. So waren die Haloidanhydride des Thuylalkohols, welche von uns noch im Jahre 1902 beschrieben[4]) worden waren, durch Abspaltung von Haloidwasserstoffsäuren in ein Gemenge von Thujen mit Terpinen umgewandelt worden. Wie jetzt ersichtlich, bestanden diese Haloidanhydride aus einem Gemenge von Monohaloidhydraten, zum Teil aus gesättigten Verbindungen, die den Trioceanringe unverändert enthielten, zum Teil aus ungesättigten Verbindungen, die dem Terpinen selbst entsprachen. Als Beweis dafür kann das dienen, daß ein solches Gemenge von Kohlenwasserstoffen in ein Gemenge von Mono- und Dihaloidhydraten des Terpinens übergeht, welche mit den Haloidhydraten des Sabinens und Thujens [aus dem Xanthogenat] identisch sind. Gleichzeitig wurden bei einem Versuch, aus den letzten zwei Kohlenwasserstoffen Additionsprodukte von Essigsäure in Gegenwart von Zinkchlorid zu erhalten, außer Ester noch Isomerisationsprodukte von Terpinen[5]) gewonnen. Was die Eigenschaften dieses Terpinens betrifft, welches wir von diesen intermediären, dem Monochlorhydrat entsprechenden Verbindungen erhielten, so haben wir folgende Ergebnisse mitzuteilen.

Die Ester organischer und anorganischer Säuren, welche dem Terpinenhydrat Δ_1 und Δ_4 aus dem Thuylalkohol oder reinem Terpinen-Terpineol Δ_4 entsprechen und durch Addition von Ameisen- und Essigsäure an Sabinen oder Thujen erhalten wurden, ebenso auch das aus dem Terpinen-Terpineol synthetisierte Formiat und Acetat, als auch die natürlichen aus dem Cardamom- und Majoranöl, geben durch Abspaltung

[1]) Ann. Chem. 350, 149 (1907).
[2]) Ber. 37, 1481 (1904).
[3]) Ann. Chem. 350, 149 (1907).
[4]) Ann. Chem. 350, 149 (1907).
[5]) Dies. Journ. [2] 69, 568 (1904).

von Säure oder Wasser, Hydratation oder begleitende Dehydratation, Kohlenwasserstoffe wie das Sabinen, Terpinen von verschiedenen Eigenschaften; hierzu gehört auch das Terpinen aus dem Sabinenhydrat, welches durch partielle Synthese erhalten wurde. Ein typischer Fall in einfachster Weise ist von mir[1]) beschrieben worden, er wurde dann von Semmler[2]) und Wallach[3]) weiter untersucht. So wurde von uns bei der Synthese des Sabinenacetats folgendes Terpinen erhalten.[4]) Siedetemperatur 174°—176°; $d_{17/4} = 0{,}847$; $n_D = 1{,}47780$; $MR = 45{,}45$. Darauf erhielt Semmler[5]) beim Bearbeiten des Formiats mit Chinolin und bei der Darstellung des Chloranhydrids des Terpinenols[5]), welches dann dem in dem Cardamom- und Majoranöl enthaltenen entspricht, in beiden Fällen Terpinen, das Sabinen enthielt. Siedetemperatur 174°—177°; $d_{20} = 0{,}839$; $n_D = 1{,}4790$; $MR = 46{,}04$; $\alpha_D = +4°\ 12'$; 177°—179°; $d_{20} = 0{,}8395$; $n_D = 1{,}4794$; $\alpha_D = +0°\ 10'$. Aus dem Chlorwasserstoffsabinen, welches wahrscheinlich dem Formiat entspricht, erhielt Semmler[5]) mit Chinolin ein Terpinen; Siedetemperatur 176°—179°; $d_{20} = 0{,}845$; $n_D = 1{,}480$; $MR = 45{,}71$. Aus dem Sabinen durch nicht volle Inversion mit Schwefelsäure und ebenso bei der Synthese des Sabinenhydrats nach Grignard gewann Wallach[6]) ein Terpinen, es siedete bei 174°—179°; $d_{22} = 0{,}842$; $n_D = 1{,}4719$; $MR = 45{,}22$.

Zu den Terpinenen, die aus Derivaten des Sabinens gewonnen wurden, gehört das Pseudo- oder β-Terpinen von Wallach[7]), welches durch Auflösen der Trioceanbindung im Sabinen entsteht, wie es wahrscheinlich bei uns der Fall war, als wir es mit $ZnCl_2$ oder H_2SO_4 (Wallach) behandelten.

Siedetemp. 175°—179° (176°)	$d = 0{,}848$;	$n_D = 1{,}4773$;	$MR = 45{,}61$.
„ 173°—174°	$d_{22} = 0{,}838$;	$n_D = 1{,}4754$;	$MR = 47{,}72$.
„ 173°—174°	$d_{22} = 0{,}840$;	$n_D = 1{,}4751$;	$MR = 45{,}60$.

Da alle diese Verfahren ein Gemenge von isomeren Terpinenen geben, so versuchten zur endgültigen Aufklärung des Kernes der einzelnen Terpinene die verschiedenen Forscher irgend einen isomeren Kohlenwasserstoff darzustellen; einerseits versuchte es Harries mit seinen Mitarbeitern und Semmler mit seinen Schülern, sie gingen von Verbindungen mit bestimmter Konstitution aus.

Nachdem der Versuch von Harries-Majima[8]), ein Terpinen aus dem Carvenon durch Reduktion des $\Delta_{1,8}$-Menthadienchlorids darzustellen, mißlang, stellten sie diesen Kohlenwasserstoff aus dem Carvenonoxim

---

[1]) Chem. Ztg. **26**, 722 (1902).
[2]) Ber. **39**, 4417 (1907); **40**, 751, 2964 (1907).
[3]) Ann. Chem. **356**, 200 (1907); **362**, 299 (1908).
[4]) Dies. Journ. [2] **69**, 568 (1904).
[5]) Ber. **39**, 4417 (1907); **40**, 751, 2964 (1907).
[6]) Ann. Chem. **350**, 149 (1907); **362**, 301 (1908).
[7]) Ann. Chem. **357**, 68 (1907); **362**, 285 (1908).
[8]) Ber. **41**, 2518 u. 4478 (1908).

über das Menthen-(3)-monamin oder Menthandiamin-(2,4) dar. Das von ihnen aus den beiden letzten Verbindungen erhaltene Terpinen (Carvenen) hatte folgende Eigenschaften:

1. Es siedete bei 68°—70° (15 mm); $d_{18/4} = 0{,}8453$; $n_D = 1{,}48579$; $MR = 46{,}22$.

2. Siedepunkt 62° – 65° (11 mm); $d_{17/4} = 0{,}8611$; $n_D = 1{,}48802$; $MR = 45{,}53$.

Endlich erhielt Semmler[1]) dasselbe Menthadien $\Delta_{1,3}$ (Carvenen) aus demselben Carvenenchlorid, aus welchem es Harries nicht herstellen konnte, mit der Siedetemperatur 61°—63° (11 mm); 179,5°—180,5°; $d_{20} = 0{,}844$; $n_D = 1{,}49100$; $MR = 46{,}74$.

Der Kohlenwasserstoff hat wie ersichtlich je nach seinen Darstellungsverfahren verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften. So besitzt er eine ungleiche Siedetemperatur, verschiedenes spez. Gewicht, verschiedene Molekularrefraktion, gibt flüssige oder feste Haloidanhydride, kristallinische oder nichtkristallinische Nitrosite. Dies hängt davon ab, daß das sogenannte Terpinen kein einheitlicher bestimmter Körper ist, sondern aus einem Gemenge von Isomeren besteht. Nicht einheitlich wird es deswegen erhalten, weil die Verfahren, welche man zum Abspalten von Haloidwasserstoffsäuren von den Mono- und Dihaloidhydraten und von Wasser von den Hydraten anwendet, ein Gemisch geben, erstens infolge der Abspaltung von HX nach verschiedener Richtung, und zweitens weil dabei Isomerisation vor sich geht, z. B. durch Abspaltung der Haloidwasserstoffsäuren durch organische Basen wie Anilin (Weber-Wallach), Chinolin (Tschugaeff-Semmler) oder umgekehrt durch Abspaltung von Ammoniak durch Säuren (Harries). Eine solche Isomerisation findet auch statt bei der Hydratation mit der Trioceanbindung der Kohlenwasserstoffe (Sabinen-Thujen) durch Säuren wie Schwefelsäure (Wallach) oder bei der Dehydratation der Terpinen-Terpine, Terpinen-Terpineole durch Wasser abspaltende Körper, oder bei der Isomerisation der Thujene durch Zinkchlorid in Gegenwart von organischen Säuren (Kondakow-Skworzow) oder durch Schwefelsäure ohne letztere (Wallach). Die Isomerisation findet auch durch Einwirkung hoher Temperatur, wie z. B. bei der Synthese des Terpinens (Wallach), statt. Bei der Anwesenheit solcher

[1]) Ber. 41, 4478 (1908).

Bedingungen erhält das gewonnene Terpinen stets höhersiedende Anteile, das spez. Gewicht ist höher und seine Molekularrefraktion ist der normalen nahe (ohne Anomalie).

Zweitens hängt die Konstitution des Terpinens auch davon ab, welche geometrisch isomeren Dihaloidanhydride zu diesem Zweck benutzt werden. Die Transmodifikation gibt ein Terpinen mit niedrigerer Siedetemperatur und etwas größerer Refraktion, als die Cismodifikation. Hieraus kann man folgern, daß die reine Cismodifikation, wenn man sie ohne Beimengung von der Transmodifikation darstellen könnte, ein Terpinen geben würde mit bedeutenderer Refraktion (wenn natürlich Ätzkali gebraucht wird), welche die bestimmte Lage der Doppelbindung nach Brühl anzeigt. Ein solches Terpinen mit großer Refraktion wurde in der Tat auch erhalten: 1. Aus dem flüssigen Dibromhydrat (Kondakow-Skworzow); 2. aus dem Dihydrocarvylamin, welches sich infolge tiefgehender Isomerisation in Limonen umwandelte (Harries); 3. aus Menthenmonamin (Carenen) (Amennuja-Harries), welches mehrere Isomere enthielt, endlich 4. Carvenen aus dem Carenenchlorid (Semmler) mit der größten Abweichung. Wenn diesem letzteren Terpinen nämlich die Konstitution p-$\Delta_{1,3}$-Menthadien gegeben wird, so folgt, daß alle anderen Terpinenpräparate mit größerer Molekularrefraktion dieses Isomere in gewisser Menge enthalten. Zu dem oben angeführten Darstellungsverfahren des p-$\Delta_{1,3}$-Menthadiens kann ich noch ein folgendes hinzufügen. Als Ausgangsmaterial diente mir der sekundär-sekundäre Diolalkohol von bestimmter Konstitution. Es gibt, wie aus den Untersuchungen unseres Laboratoriums bekannt ist, flüssige Dichloride und Dibromide. Beim Abspalten zweier Moleküle Chlorwasserstoff aus diesem Dichlorid durch alkoholische Kalilauge wurde in unserem Laboratorium vor zwei Jahren ein Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften erhalten: er siedete bei 178°—181°; $\alpha_{20} = 0{,}846$ und war optisch inaktiv; leider sind die Angaben über die Molekularrefraktion verloren gegangen, wir können sie also nicht mit der des Carvenens von Semmler vergleichen, bis wir nicht neues Ausgangsmaterial beschafft haben, was jetzt nicht möglich ist. Wenn wir die Konstitution des Ausgangsmaterials berücksichtigen, und keine Isomerisation bei der Umwandlung in das

Dichlorid zulassen, so kann kein anderer Kohlenwasserstoff außer p-$\Delta_{1,3}$-Menthadien hier erwartet werden. Von den chemischen Eigenschaften der Terpinene fehlt die Fähigkeit, feste Transdihaloidanhydride mit flüssigem Cishaloidanhydrid zu bilden. Eine Ausnahme bildet nur der Kohlenwasserstoff von Baeyer aus dem Methylisopropylchinit und der Kohlenwasserstoff von Harries, welcher nur flüssige Dibromanhydride gibt. Von noch größerer Bedeutung als die Dihaloidanhydride ist für die Charakterisierung der Terpinene ihre Fähigkeit, gar keine Nitrosite zu bilden oder sowohl flüssige als auch feste und auch kristallinische oder amorphe zu geben. In diese Verbindungen, von welchen nur die kristallinische schon lange zur Auffindung des Terpinens diente, geht nicht ein einziges (soweit bekannt) Terpinenpräparat ganz über. Anderseits gibt es Terpinene, welche gar keine Nitrosite geben, z. B. nach Harries; dann sind Terpinene bekannt, die nur amorphe oder flüssige Nitrosite bilden, endlich gibt es Terpinene, aus welchen nur langsam kristallinische Nitrosite entstehen. Wenn es auch schwierig ist, etwas bestimmtes auf Grund dieser bis jetzt noch nicht in ein System gebrachten Ergebnisse über diese Nitrosite zu sagen, so kann man doch behaupten, daß das Carvenen von Semmler, das Terpinen aus dem Diosphenol, das Terpinen von v. Baeyer und das Pseudoterpinen (β-Terpinen) keine feste kristallinische Nitrosite geben, sie geben amorphe, wie z. B. aus dem Diosglycol, oder ein Gemenge von kristallinischen und amorphen, wie von dem Terpinen aus dem flüssigen Dibromid. Aus diesem folgt scheinbar, daß weder das Pseudoterpinen noch das p-$\Delta_{1,3}$-Menthadien kristallinische, ihnen entsprechende Terpinennitrosite geben, und falls aus ihnen solche entstehen, so geht dies infolge sekundärer Reaktionen oder infolge ihrer Isomerisation zu p-$\Delta_{1,4}$-Menthadien vor sich. Bei der Bereitung der Nitrosite finden sich dann günstige Bedingungen vor. Man muß dabei nicht vergessen, daß hier noch Bedingungen vorliegen, die andere Nebenreaktionen, wie Oxydation, Hydratation usw. begünstigen. Falls sich das p-$\Delta_{1,3}$-Menthadien und das reine Pseudoterpinen von dem Terpinen, welches ein kristallinisches Nitrosit gibt, unterscheidet, so bleibt für dieses nur die Formel des p-$\Delta_{1,4}$-Menthadiens.

Die nächste Aufgabe der Forscher wird es sein, einen

Kohlenwasserstoff darzustellen, wahrscheinlich wird er das Terpinen von v. Baeyer aus dem Methylisopropylchinit sein. Da die Darstellung dieser Verbindung mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist, so machten wir mit Schindelmeiser den Versuch, durch Reduktion auf verschiedene Weise sie aus dem Dimethylhydrothymochinon aus dem Arnikawurzelöl darzustellen, aber es ist uns bis jetzt nicht gelungen, sowohl das Thymohydrochinon als auch das Thymchinon nach dem Verfahren von Sabatier-Senderens in das Chinit überzuführen. Gegenwärtig ist es uns nach viel Mühe und Zeitverlust gelungen, aus dem Dimethylthymohydrochinon Reduktionsprodukte nach dem Verfahren von Sabatier-Senderens zu gewinnen; gleichzeitig untersuchten wir auch das Arnikaöl. Aus diesem Öl isolierten wir einen ungesättigten Kohlenwasserstoff von der Siedetemperatur 176°—180°, einen festen Körper von dem Schmelzp. 69° und eine schwefelhaltige Verbindung außer den Bestandteilen, Isobutylphlorol und Dimethylhydrothymochinon, welche von Siegel gefunden wurden.

Eingehend wird sowohl über das Chinit als auch über die Bestandteile des Öles besonders berichtet werden.

Dorpat, 31. Januar 1909.

Reaktionen des Diazoessigesters;

von

A. Loose.

I. Kondensation des Diazoessigesters mit Pinen.

Kondensationen von Diazoessigester mit Terpenen, welche Doppelbindungen enthalten, sind bisher nicht ausgeführt worden, versprechen aber Bildung interessanter Ringsysteme, und können in zweifelhaften Fällen für den Nachweis einer vorhandenen Doppelbindung diagnostischen Wert besitzen.

Im Einverständnis mit Herrn Prof. E. Buchner, dem ich für die bereitwillige Unterstützung zu Dank verpflichtet bin,

habe ich die Kondensation mit einem relativ einfachen Terpen von bekannter Konstitution, dem Pinen unternommen. Dieselbe gelang, wenn auch langsam, beim Eintropfen des mit wenig Pinen verdünnten Diazoessigesters in die zehnfache Menge kochenden d-Pinens (Siedep. 156°, spez. Drehung + 13,3°).

Der Reaktionsverlauf ist kontrollierbar durch Messung des entwickelten Stickstoffes. Die Menge desselben betrug nach 5—6 Stunden 950—1000 ccm. Die Theorie für 21° und 760 mm ist 1055 ccm. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man das überschüssige Pinen (die letzten Reste im Vakuum) ab; bei Steigerung der Badtemperatur auf 160°—170° geht bei 140° bis 150° unter 15 mm Druck das Reaktionsprodukt als wasserhelle Flüssigkeit über. Ausbeute aus 50 g Diazoessigsäureäthylester 63 g Rohdestillat.

Die Analyse des frisch dargestellten Materials bestätigte die Zusammensetzung $C_{14}H_{22}O_2$.

0,1250 g Substanz gaben 0,3449 g CO_2 und 0,1089 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	75,67	75,25 %
H	9,91	9,68 „ .

Dasselbe ist mischbar mit allen organischen Lösungsmitteln; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die allmählich intensiver und rötlich wird.

Seine Konstitution wird zunächst die eines tricyklischen Terpens sein. Nachdem aber E. Buchner[1]) beim Pseudophenylessigester nachgewiesen hat, daß derselbe durch Erhitzen auf 140°—150° unter Auflösung des Trimethylenringes in β-Cycloheptatriencarbonester übergeht, hat man auch im vorliegenden Falle mit der Möglichkeit zu rechnen, daß unter dem Einfluß der hohen Reaktions- und Destillationstemperatur ein mindestens teilweises Aufgehen des Trimethylenringes zum Siebenring unter Wiederherstellung einer Doppelbindung und Bildung eines bicyklischen Terpens eintritt. Die exakte Beantwortung dieser Frage soll Gegenstand weiterer Versuche sein. Vorläufig spricht es zugunsten obiger Annahme, daß der gereinigte Ester $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung momentan reduziert, daß er ferner, ähnlich wie Pinen, beim Einleiten von Salzsäure in seine Benzollösung unter beträchtlicher Erwärmung

[1]) E. Buchner u. W. Braren, Ber. 1901, S. 982.

reagiert und ein nicht erstarrendes Öl von ausgeprägtem Acetessigestergeruch liefert. Verseift man mit 15 prozent. kochender Natronlauge, so erfolgt schon in der Hitze eine scheinbar kristallinische Abscheidung, die sich aber bei weiterer Abkühlung zu halbfesten öligen Klumpen zusammenballt. Durch Ansäuern und Ätherextraktion wird ein dickflüssiges Öl gewonnen, das im Vakuum unter 15 mm Druck bei 170°—180° als wasserhelles stark lichtbrechendes Destillat von angenehmem Tannenduft übergeht. Ausbeute aus 15 g Ester ca. 10 g Säure. Dasselbe ist mit Dampf schwer flüchtig und reduziert sodaalkalisches Permanganat augenblicklich. Nach 5—6 Wochen begann Kristallabscheidung, die sich langsam vermehrte, aber einen immerhin nur kleinen Bruchteil der Gesamtmenge darstellte.

Umsetzung der neutralen Natronsalzlösung mit einer Anzahl anorganischer Salze führte zu Niederschlägen, welche in der Kälte sehr schwer löslich waren, beim Erwärmen sich aber meist sofort harzig zusammenballten und für Trennungsversuche daher nicht geeignet erschienen.

Vor Anstellung weiterer Versuche wurde erst nach einer Methode gesucht, welche das etwas langsam erhältliche Kondensationsprodukt in kürzerer Zeit zu liefern versprach.

II. Verhalten von Diazoessigester gegen Metalle.

Im Hinblick auf die neueren Arbeiten von Willstätter, von Paal und von F. Ullmann ließ die Gegenwart von Metallen einen reaktionserleichternden Einfluß erhoffen. Es wurde daher zunächst das Verhalten von Diazoessigester in absolut trockenem Ligroin (Siedep. 90°—100°) gegen verschiedene Metalle untersucht. Bei Verwendung von Pt, von Hg, sowie von Al wurde in der Wärme annähernd $^2/_3$ des theoretischen Stickstoffs entwickelt; beim Erkalten kristallisierte der farblose Pyrazolintricarbonester vom Schmelzp. 98°—99°, der nach E. Buchner und C. von der Heide[1]) auch durch Erhitzen von Diazoessigester für sich erhältlich ist.

Anders wirkte die Anwesenheit von Kupferbronce (Naturkupfer C von Kahlbaum). Läßt man eine trockene ätherische Lösung von Diazoester bei gewöhnlicher Temperatur über

[1]) Ber. 1901, S. 345.

Kupferbronce stehen, so tritt zunächst eine kaum merkliche Stickstoffentwicklung (pro Tag 5 ccm) ein. Nach achttägigem Stehen färbte sich die Lösung etwas bläulichgrün; am 10. Tage erfolgte plötzlich ohne erkennbare Ursache eine heftige Reaktion, wobei der ganze Stickstoff in wenigen Minuten frei wurde. Arbeitet man in trockener Ligroinlösung, so läßt sich die Reaktion durch Wärmezufuhr leicht herbeiführen. Bereits bei 60°—70° wird dieselbe lebhaft.

Als man 5 g Diazoessigsäureäthylester in Ligroinlösung zu 50 g kochendem Ligroin, in welchem 1 g Kupferbronce in lebhafter Bewegung verteilt war, langsam zutropfte, erfolgte jedesmal lebhaftes Aufkochen. Jeder Zugabe von Diazoester auf der einen Seite entsprach eine stürmische Stickstoffentwicklung auf der anderen Seite, so daß die Reaktionsdauer völlig in die Hand des Experimentators gegeben ist. Das Volum des entwickelten Stickstoffes betrug durchschnittlich 1000 ccm; da die Theorie 1055 ccm verlangt, ist die Abspaltung nahezu quantitativ.

Von Interesse war es nunmehr, zu untersuchen, was aus den Resten $=CHCOOC_2H_5$ geworden war, die sich zu Komplexen von der Zusammensetzung $(CHCOOC_2H_5)_x$ vereinigen mußten. Dabei konnte Fumarester entstehen, doch war auch die Bildung von Trimethylentricarbonester oder noch höheren Aggregaten nicht ausgeschlossen.

Die Aufarbeitung der Lösung ergab, daß die Reste $=CHCOOC_2H_5$ zu Fumarester zusammengetreten waren, der durch den Siedep. 98°—100° bei 12 mm (genau übereinstimmend mit synthetischem Vergleichspräparat), sowie die Reduktion von sodaalkalischem Permanganat identifiziert wurde. Bei Verwendung von Diazoessigsäuremethylester wurde die Bildung von festem geruchlosen Fumarsäuredimethylester (Schmelzpunkt 103°) festgestellt neben einer bei 86° unter 10 mm Druck siedenden wasserhellen Flüssigkeit von angenehmem Estergeruch, die Brom addiert und $KMnO_4$ ebenfalls momentan reduziert, demnach wohl Maleinsäuredimethylester ist.

Die Bildung der Fumar- bzw. Maleinsäureester erfolgt bei dieser Reaktion in Ausbeute von ca. 70% der Theorie; als Nebenprodukt hinterbleiben — wie bei allen Reaktionen des Diazoessigesters — kleine Mengen eines dunkelbraunroten

Harzes, das sich im Vakuum über 200° unter Schäumen zersetzt und wenige Tropfen eines übelriechenden Destillates liefert.

Trimethylentricarbonester, dessen Bildung unter dem Einfluß des Kupfers nicht ausgeschlossen schien, konnte niemals nachgewiesen werden. Auch direkte Darstellungsversuche desselben durch Einwirkung von Diazoessigester auf unverdünnten Fumarester bei 140° bei Anwesenheit von Kupfer ergaben negative Resultate, insofern der angewandte Fumarester quantitativ zurückgewonnen wurde. Als die Reaktion in kochendem Ligroin versucht wurde, blieb ungefähr die Hälfte des Diazoesters infolge Bildung von Pyrazolin-3,4,5-tricarbonester unzersetzt.

Glatt und rasch, innerhalb 1—2 Stunden, erfolgte dagegen die Herstellung des oben beschriebenen Kondensationsproduktes von Diazoessigester mit Pinen bei Kupferzusatz. Der erhaltene Pinenester stimmte in seinen Eigenschaften völlig mit dem oben beschriebenen Präparat überein; die Ausbeute war ca. 10% höher.

Auch die Darstellung des schwierig erhältlichen Pseudophenylessigesters wurde auf diesem Wege, welcher durch Vermeiden der lästigen Einschmelzrohre, sowie wegen der Anwendung der relativ niedrigen Reaktionstemperatur von 80° Vorteile versprach, versucht. Bringt man 20 g Diazoessigester mit 200 g trockenem Benzol in der angegebenen Weise unter Kupferzusatz zur Reaktion, so erhält man nach Entfernung des überschüssigen Benzols ein Rohdestillat von 9,5 g mit dem Siedepunkt 98°—112° bei 11 mm. Beim Fraktionieren desselben hinterbleiben schließlich 4 g wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 101°—102° bei 8 mm Druck, welche rein und scharf die von E. Buchner beschriebene Farbenreaktion des Pseudophenylessigesters (Kirschrot → Violett → Blau → Grün) geben, voraussichtlich aber noch mit dem schwer ganz entfernbaren Fumarester verunreinigt sind.

Mit einer der oben beschriebenen Fumaresterbildung ganz analogen Erscheinung auf dem Gebiete der aromatischen Diazoverbindungen hat uns Gattermann[1]) bekannt gemacht, als er durch Einwirkung von Kupfer auf alkoholisches Diazo-

[1]) Ber. 1890, S. 1226.

benzolsulfat Diphenyl erhielt. Überhaupt erscheint die vorstehend beschriebene Einwirkung von Kupfer auf Diazoessigester als eine — bisher noch nicht versuchte — Übertragung der längst bekannten Sandmeyer-Gattermannschen Reaktion auf das Gebiet der aliphatischen Diazokörper.

Das Auftreten derselben in absolut trockenen Kohlenwasserstofflösungen ist vielleicht geeignet, die Ansicht Gattermanns[1]), welcher dem Kupfermetall an sich eine spezifische Wirkung auf die Diazokörper beilegt, zu stützen.

Herr Prof. E. Buchner wird die von mir begonnene Untersuchung, an deren Weiterbearbeitung mich äußere Umstände hindern, im Laboratorium der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin fortsetzen lassen.

Quecksilberverschluß statt Kork oder Kautschuk zum Verbinden des Verbrennungsrohres mit dem Chlorcalciumrohre;

von

J. Marek.

Den von mir angegebenen Quecksilberverschluß[2]) habe ich jetzt in folgender Weise vereinfacht.

Das Verbrennungsrohr wird zu einer 2—5 mm weiten, offenen Spitze ausgezogen und diese rechtwinkelig gebogen. An dieses Knierohr wird — wie Fig. 1 zeigt — mittels eines Korkes ein etwa 2,5 bis 3 cm langes und etwa 3 cm weites Glasrohr befestigt. Unter den Kork legt man eine durchlochte Asbestscheibe, welche den Kork von der etwa zu großen Hitze des Mikrobrenners[3]), den man unter die Verjüngung des Ver-

[1]) Ber. 1892, S. 1091.

[2]) Dies. Journ. [2] 76, 181 (1907).

[3]) Ein beliebiger Gasbrenner, in dessen Rohr ein mittels Kork befestigtes, etwa 1 mm weites, beiderseits offenes Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase steckt.

brennungsrohres event. stellen muß, schützt. In den so hergestellten Glasmantel „*M*“ (Fig. 1) gießt man die nötige Menge trockenen und reinen Quecksilbers. In dieses wird während der Verbrennung event. ein Thermometer gestellt; darum ist auch ein entsprechend weiterer Glasmantel genommen worden, als es sonst nötig wäre.

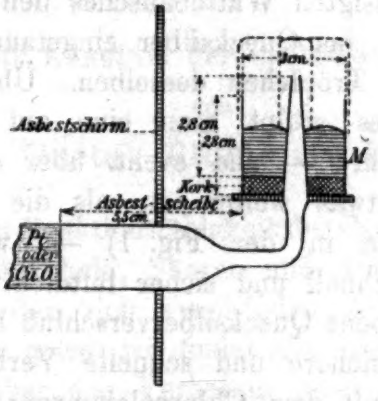


Fig. 1.

Damit das Verbrennungsrohr vom Gewichte des Quecksilbers nicht event. verzogen wird, schiebt man zwischen das Quecksilbergefäß und die Tischplatte eine genügend starke Asbestplatte, welche zugleich als Schirm zum Abhalten der Hitze von den Absorptionsapparaten dient.

Um das Verbrennungsrohr mit dem Chlorcalciumrohr verbinden zu können, muß das Ansatzrohr in der aus der Figur 2 ersichtlichen Weise etwas modifiziert werden.

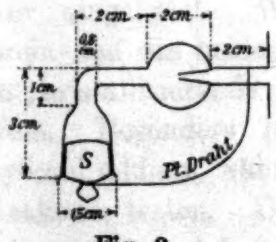


Fig. 2.

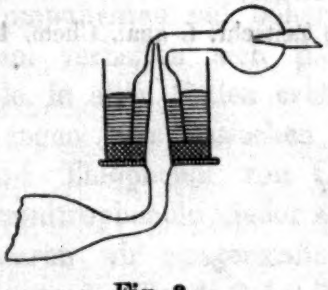


Fig. 3.

„*S*“ ist ein gut eingeschliffener, hohler, geschlossener Glasstopfen.

Die Art der Verbindung des Chlorcalciumrohres mit dem Verbrennungsrohre ersieht man aus der nebenstehenden Abbildung (Fig. 3.)

Es genügt vollkommen, wenn die Temperatur des Quecksilbers während der Verbrennung etwa 60°—70° beträgt, denn schon bei dieser Temperatur erfolgt keine Kondensation der Wasserdämpfe in der Spitze des Verbrennungsrohres.

Hat man nach der Verbrennung die Apparate auseinandergenommen, so reinigt man mittels eines an einem Drahtstücke befessigten Wattebausches den Teil der Ansatzröhre, welcher in das Quecksilber eingetaucht war, von den etwa anhaftenden Tröpfchen desselben. Über die Spitze des Verbrennungsrohres stülpt man eine auf einer Seite geschlossene Glasröhre — und event. über diese wieder eine solche, welche etwas weiter ist, als die Mantelröhre (die punktierten Linien in der Fig. 1) —, wodurch die Verbrennungsröhre schnell und sicher luftdicht geschlossen wird.

Der beschriebene Quecksilberverschluß bewirkt, wie leicht ersichtlich, eine sichere und schnelle Verbindung des Verbrennungsrohres mit dem Chlorcalciumrohr und kann — da das Quecksilber des Verschlusses, wie ich mich durch Versuche überzeugte, von keinem Einflusse auf das Resultat der Analyse ist, — bei jeder Methode der organischen Elementaranalyse verwendet werden. Dadurch ist für den vorgenannten Zweck die Verwendung von Kork und Kautschuk, sowie die von Kenzo Suto[1]) vorgeschlagene, umständliche Einrichtung ganz entbehrlich.

Agram, 19. April 1909.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 48, 2 (1909).

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

Zur Kenntnis der Carbodiimide;

von

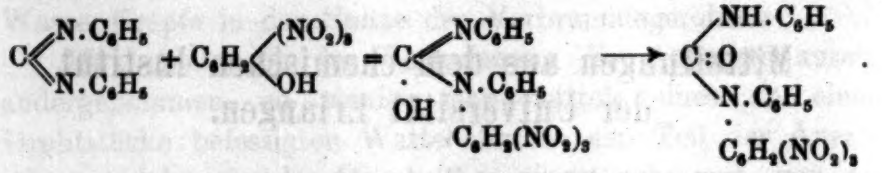
M. Busch, Gustav Blume und **Ernst Pungs.**

Während die Reaktionsfähigkeit der Carbodiimide $C{\equiv}(NR)_2$ gegen Wasser, Alkohole, Säuren und Amine längst bekannt und die Natur der sich ergebenden Additionsprodukte im wesentlichen klar gelegt ist, findet man bisher in der Literatur keine Angabe über das Verhalten jener Diimide gegenüber Phenolen. Als wir gelegentlich einer von anderen Gesichtspunkten aus eingeleiteten Untersuchung den Phenyläther des Isodiphenylharnstoffs kennen lernen wollten, bot sich als nächstliegende Synthese die Addition von Phenol an Carbodiphenylimid:

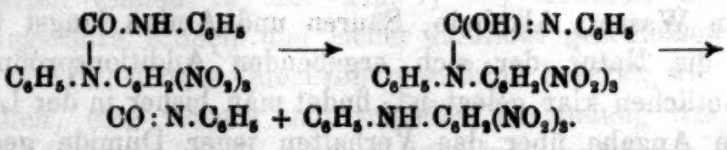
$$C(NC_6H_5)_2 + C_6H_5.OH = C(N.C_6H_5)(O.C_6H_5)(NH.C_6H_5) .$$

Der Weg erwies sich als gangbar, und zwar wird die Reaktion durch Erhitzen der Komponenten auf höhere Temperatur eingeleitet. Wie Phenol verhalten sich p-Kresol, Resorcin und die beiden Naphtole, in allen Fällen erhält man schön kristallisierende Verbindungen von basischen Eigenschaften. Besonders leicht wird Thiophenol von Carbodiphenylimid addiert, während Mononitrophenole wieder schwerer in Reaktion treten. Deshalb waren wir einigermaßen überrascht zu finden, daß 2,4-Dinitro- und vollends 2,4,6-Trinitrophenol, die Pikrinsäure, auffallend leicht und glatt von Carbodiimiden aufgenommen worden. Die nähere Untersuchung der hier gewonnenen Reaktionsprodukte ergab nun das unerwartete Resultat, daß der Prozeß nicht analog wie beim Phenol verläuft, sondern bei der Vereinigung der Komponenten die

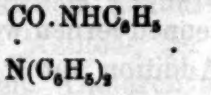
Hydroxylgruppe des Phenols an den Kohlenstoff des Carbodiimids, der Phenylrest aber an Stickstoff angelagert wird, also z. B.:



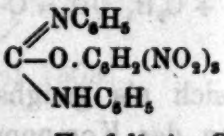
In dem Additionsprodukt liegt Trinitrotriphenylharnstoff vor. Maßgebend für diese Auffassung ist vor allen Dingen die Eigenschaft der neuen Verbindung, beim Schmelzen in Phenylcyanat und 2,4,6-Trinitrodiphenylamin (Pikrylanilin) zu zerfallen:



Dasselbe Verhalten zeigt aber auch der aus Diphenylamin und Phenylcyanat entstehende Triphenylharnstoff:



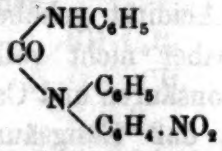
Daß das Additionsprodukt aus Carbodiphenylimid und Pikrinsäure etwa ein Nitrophenyläther der Form



wäre, der dann bei dem Zerfall in Cyanat und Amin unter dem Einfluß der höheren Temperatur intermediär erst eine Umlagerung in Triphenylharnstoff erfahren müßte, ist nach dem Charakter der Verbindung nicht anzunehmen. Diese Frage würde sich allerdings ohne weiteres entscheiden lassen, wenn es gelänge, Phenylcyanat an 2,4,6-Trinitrodiphenylamin zu addieren, da hier allein der Trinitrotriphenylharnstoff

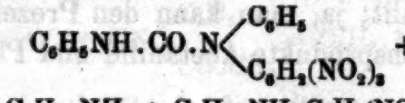
resultieren könnte. Nun vermag aber Phenylcyanat nach unseren Versuchen mit Trinitrodiphenylamin nicht in Reaktion zu treten — wahrscheinlich wegen der durch die beiden ortho-

ständigen Nitrogruppen bedingten ungünstigen Raumverhältnisse —, dagegen konnten wir unseren Zweck beim p-Nitrodiphenylamin erreichen, das mit Phenylcyanat normaler Weise den p-Nitrotriphenylharnstoff



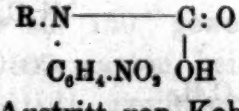
liefert, und dieser verhält sich analog dem bei höherer Temperatur entstehenden Additionsprodukt aus p-Nitrophenol und Carbodiphenylimid. Im übrigen sprach auch gegen die Annahme, daß in den fraglichen Additionsprodukten Phenyläther des Isoharnstoffs vorliegen könnten, das gänzliche Fehlen von basischen Eigenschaften, die bei den betr. Aryläthern deutlich zum Ausdruck kommen.

Außerordentlich glatt und leicht — schon bei gewöhnlicher Temperatur — erfolgt die Spaltung der Nitrotriphenylharnstoffe in Gegenwart von Ätzalkali, wobei neben Nitrodiphenylamin Kohlensäure und primäres Amin resultiert, z. B.:



$$C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NH.C_6H_3(NO_2)_2 + Na_2CO_3.$$

Die bei den Carbodiimiden gemachten Erfahrungen veranlaßten uns, auch das Verhalten eines Isocyanats gegen Nitrophenole zu prüfen, da hier möglicherweise die Addition ebenfalls an C=N (anstatt wie beim Phenol an C=O) erfolgen und eine Carbaminsäure



bzw. aus dieser durch Austritt von Kohlensäure ein Diphenylamin entstehen konnte. Der Versuch lehrte, daß Di- und Trinitrophenol nicht oder jedenfalls nur sehr schwer mit Phenylcyanat in Reaktion zu bringen sind, wie übrigens auch schon in der Literatur[1]) angegeben, während aus p-Nitrophenol ein Additionsprodukt gewonnen wurde, das sich als Phenylcarbaminsäurenitrophenyläther, $C_6H_5.NH.CO.O.C_6H_4.NO_2$, zu erkennen gab; bei Gegenwart von Alkali zerfällt es

[1]) Beilstein II, S. 374.

nämlich unter Rückbildung von p-Nitrophenol, während in dem erst gedachten Fall Nitrodiphenylamin hätte entstehen sollen.

Das Verhalten der Pikrinsäure bzw. allgemein der durch Nitrogruppen in ihrer Acidität gehobenen Phenole wirft nun auch Licht auf die bisher nicht vollkommen klar gestellte Reaktion zwischen Carbonsäuren und Carbodiphenylimid. Während Schall[1]) angibt, daß Essigsäure wie Benzoesäure zu gleichen Molekülen addiert werden, nimmt Dains[2]) zufolge der Beobachtung, daß bei der Reaktion Essigsäureanhydrid und Carbanilid resultieren, eine Addition von 2 Mol. Säure und darauf folgende Abspaltung von Anhydrid an:

$$C(N.C_6H_5)_2 + 2\,CH_3.COOH = \begin{matrix} C_6H_5.NH \\ C_6H_5.NH \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} O.CO.CH_3 \\ O.CO.CH_3 \end{matrix}$$

$$(C_6H_5.NH)_2C\!<\!\!\begin{matrix} O.COCH_3 \\ O.COCH_3 \end{matrix} = (C_6H_5NH)_2CO + O(CO.CH_3)_2.$$

Dains hat jedoch ganz übersehen, daß bei diesem Prozeß als drittes Reaktionsprodukt Acetanilid, und zwar in sehr erheblicher Menge anfällt; ja, man kann den Prozeß so leiten, daß als einzige Reaktionsprodukte Acetanilid und Phenylcyanat resultieren.

Arbeitet man unter den von Dains gewählten Bedingungen, d. h. mit einem Überschuß von Eisessig (2—3 Mol.), so vollzieht sich der Prozeß in drei Phasen:

I. $C(N.C_6H_5)_2 + CH_3.COOH = C\!<\!\!\begin{matrix} N.C_6H_5 \\ N.C_6H_5 \\ CO.CH_3 \end{matrix}\!\!\text{.OH}$ bzw. $CO\!<\!\!\begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ N.C_6H_5 \\ CO.CH_3 \end{matrix}$.

II. $C_6H_5.NH.CO.N\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CO.CH_3 \end{matrix} = C_6H_5.N:C:O + C_6H_5.NH.CO.CH_3.$

III. $2\,C_6H_5.N:C:O + 2\,CH_3.COOH = (C_6H_5.NH)_2CO + (CH_3CO)_2O + CO_2.$

Als Endprodukte erhält man Acetanilid, Carbanilid, Essigsäureanhydrid und Kohlensäure.

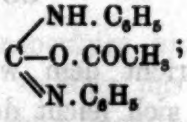
Folgende Anhaltspunkte ergeben sich für die Richtigkeit der durch vorstehende Gleichungen dargelegten Ansicht:

---

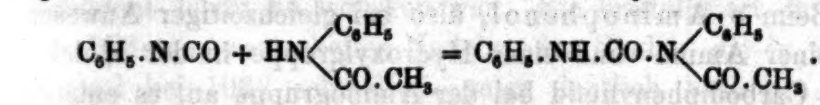
[1]) Dies. Journ. [2] 64, 261.

[2]) Chem. Centralbl. 99, I, S. 831.

Der nach I entstehende Acetyldiphenylharnstoff läßt sich, wie Schall a. a. O. gezeigt hat, unter bestimmten Bedingungen direkt isolieren. Schall schwankt bezüglich der Konstitution dieses Acetylderivats zwischen der angeführten Formel und der folgenden



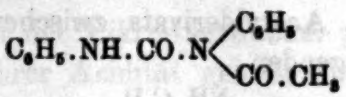
für letztere läßt sich jedoch bisher irgend ein stichhaltiger Grund nicht anführen, während der Zerfall der Verbindung in Cyanat und Acetanilid (nach Gleichung II), der nach unseren Beobachtungen in Benzollösung bereits bei Zimmertemperatur vor sich gehen kann, nach der anderen Formel entschieden plausibler erscheint. Dazu kommt nun die Analogie im Verhalten der Additionsprodukte aus Carbodiimiden und Nitrophenolen. Nach den Angaben B. Kühns[1]), daß der Acetyldiphenylharnstoff direkt aus Acetanilid und Phenylcyanat gewonnen werden könne, schien ja allerdings der Beweis für die angenommene Konstitution schon in der Synthese zu liegen:



Kühn beschreibt in der zitierten Abhandlung eine Reihe von Acylharnstoffen, die er durch Erhitzen von Acylaminen mit Phenylcyanat auf 150° erhalten hat. Bezüglich der Verbindung aus Acetanilid und Phenylcyanat teilt er mit, daß sie in ihren Eigenschaften ganz dem Acetyldiphenylharnstoff entspreche, den M. Creath[2]) beim Erhitzen von Diphenylguanidin mit Essigsäureanhydrid auf 150° gewonnen habe. Nun entsteht aber, wie wir uns überzeugten, bei letztgenanntem Prozeß ausschließlich Acetanilid; zweifellos haben Creath wie Kühn nur dieses anstatt des vermuteten Harnstoffs in Händen gehabt, wie auch ihre Schmelzpunktsangabe (115°) bezeugt; beide Mitteilungen beruhen somit auf Irrtum. Doch ist es möglich, unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen das Additionsprodukt aus Acetanilid und Phenylcyanat — wenn auch in wenig glatt verlaufender Reaktion — zu gewinnen, und tatsächlich zeigt letzteres sich identisch mit

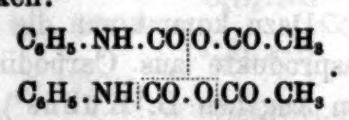
[1]) Ber. 17, 2882. [2]) Ber. 8, 1181.

der aus Carbodiphenylimid und Essigsäure resultierenden Verbindung. Hiernach weisen Synthese wie Eigenschaften dem Acetyldiphenylharnstoff die Formel



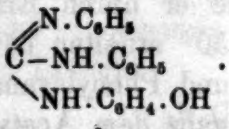
zu.

Gleichung III entspricht dem wirklichen Verhalten des Phenylcyanats, wie man sich leicht durch den Versuch überzeugen kann. Erwärmt man äquimolekulare Mengen Phenylcyanat und Eisessig, so resultieren unter Kohlensäure-Entwicklung Essigsäureanhydrid und Carbanilid, die wahrscheinlich der intermediären Bildung der Acetylphenylcarbaminsäure ihre Entstehung verdanken:

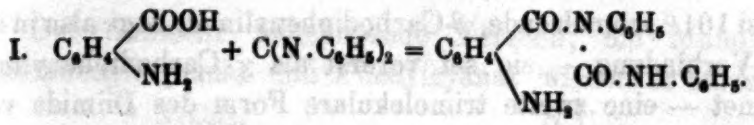


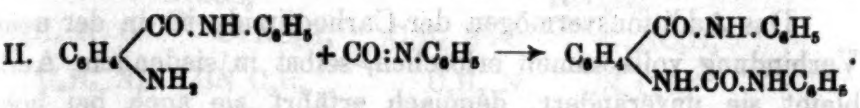
Der Prozeß tritt auch schon ein, wenn eine mit Eisessig versetzte Benzollösung von Phenylcyanat einige Stunden lang steht; aus der Flüssigkeit kristallisiert dann Carbanilid aus.

Beim o-Aminophenol, also bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Amino- und einer Hydroxylgruppe in der Molekel, greift Carbodiphenylimid bei der Aminogruppe an, es entsteht Oxytriphenylguanidin:



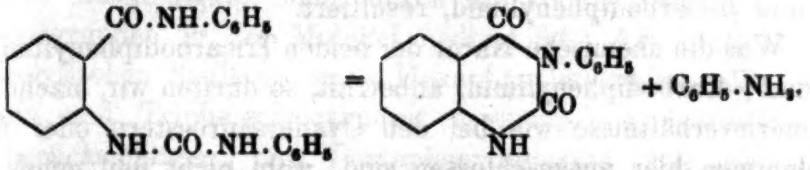
Auch einige Aminocarbonsäuren des Benzols haben wir schließlich noch zur Untersuchung herangezogen. Die Reaktion geht hier ebenfalls zwischen äquimolekularen Mengen der Komponenten vor sich, und zwar erwiesen sich die Endprodukte bei der m- wie p-Aminobenzoesäure als Anilide von Ureidobenzoesäuren. Den bei vorliegender Untersuchung gesammelten Erfahrungen zufolge müssen wir annehmen, daß die Carboxylgruppe die Angriffsstelle für das Diimid bildet (Gleichung I) und der primär entstandene Aminobenzoylharnstoff in der 2. Phase in Anilid und Cyanat zerfällt, welch letzteres nun weiterhin von der Aminogruppe fixiert wird, bzw. eine Wanderung des Cyanats zur primären Aminogruppe erfolgt:





Bei der o-Aminobenzoesäure bleibt dagegen der Prozeß auch hier nicht stehen, sondern das in 3. Phase entstandene o-Ureidobenzanilid verdichtet sich unter Austritt von Anilin zu dem schon länger bekannten

Phenyldiketotetrahydrochinazolin[1]):



Schließlich sei noch einer Verbindung gedacht, die bei Einwirkung verschiedener Phenole auf Carbodiphenylimid als Nebenprodukt entstand und wegen ihres guten Kristallisationsvermögens leicht zu isolieren war. Sie kristallisiert in schön ausgebildeten, wasserhellen Nadeln oder Säulen, die in reinem Zustand bei 196° schmelzen, zeigt deutlich basische Eigenschaften und besitzt dieselbe prozentische Zusammensetzung, aber das dreifache Molekulargewicht des Carbodiphenylimids. Nachdem bisher zwei verschiedene Formen des Carbodiphenylimids bekannt sind[2]), 1. das ölige, monomolekulare α-, 2. das

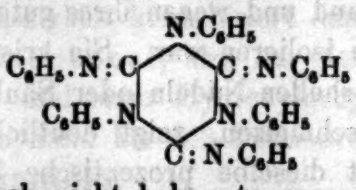
[1]) M. Busch, dies. Journ. [2] 51, 266; C. Paal, Ber. 27, 977, hier auch ausführliche Litt.-Angaben.

[2]) Die Existenz des dritten, des Schallschen γ-Carbodiphenylimids vom Schmelzp. 96°—98°, das W. von Miller und Plöchl auf Grund einer eingehenden Untersuchung (Ber. 28, 1004) als ein Gemenge der α- und β-Form bezeichnen, ist trotz der Entgegnungen Schalls (Ber. 29, 270; dies. Journ. [2] 53, 139) zweifelhaft geblieben. In späteren Abhandlungen führt Schall außerdem noch ein glasiges Carbodiphenylimid vom Schmelzp. 168°—170° (dies. Journ. [2] 58, 461), sowie ein colloidales Carbodiphenylimid vom Schmelzp. 150°—154° (dies. Journ. [2] 61, 264) an, die beide wieder besondere Formen seines amorphen γ-Carbodiphenylimids sein sollen! Möglich, daß man solche oder ähnliche Produkte bekommen kann, keinesfalls wird man aber auf Grund der bisher vorliegenden Daten die fraglichen Substanzen in die Reihe der einheitlichen chemischen Individuen aufnehmen wollen.

feste, bei 161° schmelzende, β-Carbodiphenylimid, liegt also in der neuen Verbindung — sie sei vorerst als γ-Carbodiphenylimid bezeichnet — eine zweite trimolekulare Form des Diimids vor.

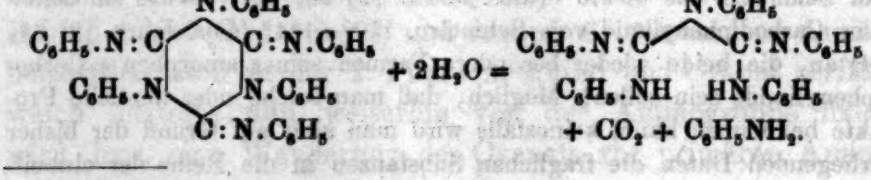
Das Additionsvermögen der Carbodiimide ist in der neuen Verbindung vollkommen erloschen, selbst in siedendem Anilin bleibt sie unverändert, demnach erfährt sie auch bei hoher Temperatur im Gegensatz zum β-Carbodiphenylimid keine Rückverwandlung in die monomolekulare Form. Nur durch Erhitzen mit Mineralsäuren kann eine Zerlegung der Molekel bewirkt werden, wobei dann je nach den Bedingungen auch Carbanilid, das Produkt der Einwirkung von Säuren auf α- und β-Carbodiphenylimid, resultiert.

Was die chemische Natur der beiden Tricarbodiphenylimide, β- und γ-Carbodiphenylimid, anbetrifft, so dürften wir, nachdem Isomerieverhältnisse wie bei den Cyanursäureestern oder den Melaminen hier ausgeschlossen sind, wohl nicht fehl gehen in der Annahme, daß in der neuen Verbindung ein ringförmiges Polymerisationsprodukt von der Bauart der Melamine



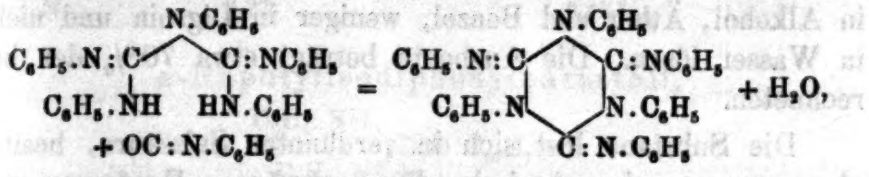
also das bisher noch nicht bekannte sym. Hexaphenylmelamin vorliegt, während β-Carbodiphenylimid in Anbetracht der leichten Rückverwandlung in die α-Form ein lockereres Gefüge in bezug auf die gegenseitige Bindung der drei Diimidreste besitzen muß.

Einen wesentlichen Anhaltspunkt für unsere Auffassung erblicken wir in der Tatsache, daß unsere Verbindung bei vorsichtigem Erwärmen mit Salzsäure neben Anilin und Kohlensäure Pentaphenylbiguanid[1]) liefert, entsprechend einer Aufspaltung des angenommenen Triazinringes in folgendem Sinne:



[1]) Marckwald, Ann. Chem. 286, 361.

Der nunmehr naheliegende Versuch, die Molekel aus Pentaphenylbiguanid und Phenylcyanat wiederum aufzubauen:



ließ sich allerdings bisher nicht verwirklichen. Auch ist nicht zu leugnen, daß die relativ leicht erfolgende Aufspaltung dieses sonst beständiger erscheinenden Triazinringes Bedenken bez. der angenommenen Konstitution erregen kann, falls diese geringere Beständigkeit nicht durch die starke Anhäufung von Phenylgruppen in der Molekel bedingt ist. Als Produkt der hydrolytischen Spaltung eines Hexaphenylmelamins sollte man Anilin und Triphenylisocyanurat erwarten. Andererseits ist zu berücksichtigen, daß Pentaphenylbiguanid sich gern und leicht bildet und gegen die hydrolysierende Wirkung von Säure sich ziemlich widerstandsfähig erweist; erst bei längerem Kochen mit Salzsäure liefert das Biguanid Triphenylguanidin und schließlich Carbanilid.

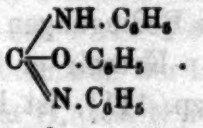
Einstweilen scheint uns die Formel des sym. Hexaphenylmelamins der beste Ausdruck für die Natur des neuen Tricarbodiphenylimids zu sein.

Experimentelles.

Carbodiphenylimid und Phenol.

In siedender Benzollösung wirkt Phenol kaum auf Carbodiphenylimid ein; erhitzt man molekulare Mengen der Agentien dagegen im Ölbad einige Zeit bei einer Temperatur von 150° bis 160°, so erfolgt ziemlich glatt Addition zum

o-Phenylisodiphenylharnstoff,



Die bräunliche Schmelze erstarrt beim Verreiben mit Alkohol kristallinisch; durch Umkristallisieren aus dem gleichen

Lösungsmittel fällt die Verbindung in langen, feinen, seidenglänzenden Nadeln an, die bei 104° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, weniger in Ligroin und nicht in Wasser lösen. Die Ausbeute beträgt etwa 70% der berechneten.

Die Substanz löst sich in verdünnter Salzsäure, besitzt also ausgesprochen basische Eigenschaften. Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wie mit Ätzlaugen bewirkt bei Siedetemperatur hydrolytische Spaltung zu Phenol und Diphenylharnstoff.

0,1807 g Substanz gaben 0,5238 g CO_2 und 0,0972 g H_2O.
0,1732 g Substanz gaben 15,5 ccm N bei 23° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}ON_2$:	Gefunden:
C	78,62	79,06 %
H	5,52	6,02 „
N	9,65	9,79 „.

Die Salze des vorstehenden Phenyläthers fallen meist ölig an, doch gelingt es ohne Mühe das

Oxalat, $(C_{19}H_{16}ON_2)_2.C_2H_2O_4$,

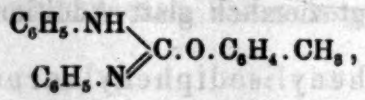
in kristallisiertem Zustand zu erhalten. Man fällt es in ätherischer Lösung und kristallisiert aus Alkohol um, wobei lange Nadeln anschießen, die bei 149° unter Zersetzung schmelzen.

0,1572 g gaben 11,9 ccm N bei 20° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{40}H_{34}O_6N_4$:	Gefunden:
N	8,40	8,41 %.

Das Pikrat wird aus der ätherischen Lösung des Phenyläthers in seidenglänzenden, gelben Nädelchen gefällt, die unscharf bei 204° schmelzen. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

p-Tolylisodiphenylharnstoff,

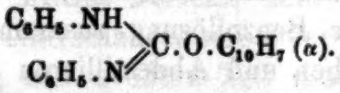


entsteht unter denselben Bedingungen wie der Phenyläther aus Carbodiphenylimid und p-Kresol; er kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 111°, ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol und besitzt deutlich basische Natur. Ausbeute: ca. 70% vom angewandten Diimid.

0,1749 g gaben 14,9 ccm N bei 20° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{30}H_{18}ON_2$:	Gefunden:
N	9,27	9,46 %.

α-Naphtylisodiphenylharnstoff,



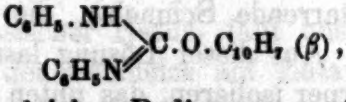
α-Carbodiphenylimid und α-Naphtol wurden in äquimolekularen Mengen eine Stunde lang bei 160° erhitzt, die Schmelze in wenig Benzol aufgenommen und das doppelte Volumen Alkohol hinzugefügt, worauf alsbald hellgelbe Nadeln anschießen. Besonders hübsch kristallisiert die Verbindung aus Aceton und aus Chloroform-Alkohol, und zwar erhält man in beiden Fällen glasglänzende, derbe, gelbe Nadeln, die bei 205° schmelzen. Leicht löslich in siedendem Benzol und Chloroform, weniger leicht in Aceton und schwer in Alkohol.

Der α-Naphtylisodiphenylharnstoff zeigt schwach basische Natur, er wird von salzsäurehaltigem Alkohol sehr leicht aufgenommen, auf Zusatz von Wasser kommt die Base bald wieder zur Abscheidung. Aus Alkohol-Äther fiel das Chlorhydrat ölig aus. Gegen Ätzlauge ziemlich beständig, zerfällt der Harnstoffäther beim Kochen mit Salzsäure langsam in Naphtol und Carbanilid bzw. Anilin.

0,1673 g Substanz gaben 12,8 ccm N bei 16° und 748 mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{18}ON_2$:	Gefunden:
N	8,28	8,77 %.

β-Naphtylisodiphenylharnstoff,

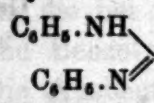


entsteht unter den gleichen Bedingungen wie die α-Verbindung aus Carbodiphenylimid und β-Naphtol. Das Produkt fiel zunächst als gelbliche voluminöse Masse an, die beim Umkristallisieren aus Benzol-Alkohol weiße, verfilzte Nädelchen lieferte. Schmelzpunkt 201°. In Löslichkeit und Verhalten gleicht das Produkt vollkommen der α-Naphtyl-Verbindung.

0,1552 g Substanz gaben 11,7 ccm N bei 16° und 747 mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{18}ON_2$:	Gefunden:
N	8,28	8,59 %.

Phenylisothiocarbanilid,



aus Carbodiphenylimid und Thiophenol. Die Komponenten werden in siedender Benzollösung zusammengebracht. Nach mehrstündigem Kochen und Abdestillieren des größeren Teils des Lösungsmittels kam der entstandene Thioäther als weiße Kristallmasse zur Abscheidung. Aus Alkohol erhält man glasglänzende, derbe, spießige Kristalle. Schmelzp. 82°. Die schwach basische Substanz wird von den gebräuchlichen organischen Solventien leicht aufgenommen.

0,1674 g Substanz lieferten 13,8 ccm N bei 19° und 742 mm.
0,185 g Substanz lieferten 0,0935 g H_2O und 0,5102 g CO_2.

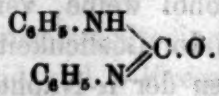
Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2S$:		Gefunden:
C	75,00	75,21 %
H	5,26	5,65 „
N	9,21	9,25 „ .

Wird die alkoholische Lösung des Thioäthers unter Zusatz von Salzsäure zum Sieden erhitzt, so erfolgt Hydrolyse zu Thiophenol und Carbanilid; den gleichen Effekt erzielt man mit Ätzalkali. Auch beim Erhitzen der Substanz über ihren Schmelzpunkt macht sich der markante Geruch des Thiophenols bemerkbar.

Carbodiphenylimid und Resorcin.

Erhitzt man äquimolekulare Mengen der Agentien vier Stunden lang im Ölbad bei 120°, so erhält man eine zähflüssige, glasig erstarrende Schmelze, die sich in siedendem Alkohol lösen läßt. Aus dieser Lösung lassen sich zwei wohl charakterisierte Körper isolieren, das unten näher beschriebene γ-Carbodiphenylimid und als Hauptprodukt

m-Oxyphenylisodiphenylharnstoff,



Zur Trennung der beiden Verbindungen säuert man die alkoholische Lösung mit Salzsäure an und verdünnt mit reichlich Wasser, bis keine weitere Trübung mehr erfolgt; das

dabei abgeschiedene zähflüssige Produkt, wiederum in Alkohol gelöst, liefert in einer Ausbeute von ca. 10% des angewandten Carbodiphenylimids dessen Isomeres vom Schmelzp. 196° (siehe unten).

Das salzsaure Filtrat versetzt man nun unter Kühlung mit überschüssiger Natronlauge, wobei der zunächst ausfallende weiße Niederschlag zum größten Teil wieder in Lösung geht. Man filtriert und erhält nun auf Zusatz von Salmiak den oben verzeichneten Oxyphenylisodiphenylharnstoff als weiße voluminöse Fällung, aus deren alkoholischer Lösung glasglänzende, farblose Nadeln vom Schmelzp. 147° zur Kristallisation kommen; diese werden leicht von siedendem Alkohol, weniger leicht von Benzol, Äther und Chloroform, kaum von Gasolin aufgenommen. Die Verbindung besitzt, wie schon aus der Art ihrer Gewinnung hervorgeht, ziemlich stark basische Natur, sie wird von verdünnter wäßriger Salzsäure glatt aufgenommen. Dagegen sind die Phenoleigenschaften weniger stark ausgeprägt, indem verdünnte Natronlauge erst bei Gegenwart von etwas Alkohol die Substanz zu lösen vermag; beim schwachen Erwärmen dieser alkalischen Lösung erfolgt glatte Spaltung in Resorcin und Carbanilid.

0,1742 g lieferten 14,4 ccm N bei 16° und 735 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
N	9,21	9,32%.

Steigert man bei der Einwirkung von Carbodiphenylimid auf Resorcin die Temperatur gleich auf 150°—160°, so resultiert eine dunkelrote Schmelze, aus der sich zwei Produkte isolieren lassen.

Das erste, basischer Natur, fällt aus der alkalisch-alkoholischen Lösung der Schmelze auf Zusatz von Wasser als halbkristalline Masse nieder, aus der sich in langwierigem Reinigungsprozeß schließlich eine geringe Menge derber, wasserheller Nadeln vom Schmelzp. 144°—145° gewinnen ließ, die aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem eben beschriebenen Oxyphenylisodiphenylharnstoff identisch sind.

Das alkalisch-alkoholische Filtrat von I lieferte beim Ansäuern mit Essigsäure ein zähes, rotes Öl, das, nochmals in Lauge gelöst und mit Säure gefällt, in roten Flocken anfiel. Dieses Produkt wird von den gebräuchlichen organischen Sol-

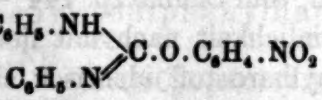
ventien, mit Ausnahme von Gasolin, ziemlich leicht und zwar mit schön roter Farbe aufgenommen, jedoch konnte es noch nicht in kristallinischem Zustande gefaßt werden. Ähnliche Verbindungen erhält man übrigens auch aus Resorcin mit Phenylcyanat wie mit Senfölen; diese Reaktionen sollen noch näher verfolgt werden. —

Die drei Mononitrophenole treten nur schwer mit Carbodiphenylimid in Reaktion; läßt man die Verbindungen in siedendem Benzol auf einander einwirken, so treten zwar geringe Mengen zu einem Additionsprodukt zusammen, daneben entsteht Carbanilid und außerdem wird ein größerer oder geringerer Teil des Diamids in das Isomere vom Schmelzpunkt 196° umgewandelt.

Näher verfolgt haben wir aus dem eingangs dargelegten Grunde den Prozeß bei

Carbodiphenylimid und p-Nitrophenol.

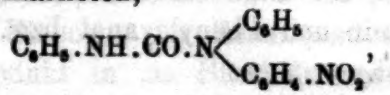
Die Komponenten wurden 6 Stunden lang in Benzol zum Sieden erhitzt und alsdann das Solvens zum größeren Teil abdestilliert; aus der konzentrierten Lösung wird durch Petroläther eine gelbe, schmierige Masse gefällt, die sich mit Alkohol wieder aufnehmen ließ. Aus dieser Lösung setzte sich beim langsamen Verdunsten des Alkohols ein hellgelbes, amorphes Produkt ab, während aus den letzten Mutterlaugen wieder das γ-Carbodiphenylimid vom Schmelzp. 196° isoliert werden konnte. Beim nochmaligen Umkristallisieren des gelblichen Körpers aus Chloroform-Alkohol erhielten wir ein scheinbar kristallinisches Pulver, das unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von glänzenden Körnern erschien, jedoch war eine kristallinische Struktur nicht zu erkennen. Das Produkt schmolz unscharf gegen 100°, und wir lassen es dahingestellt, ob in ihm wirklich der erwartete Nitrophenylisodiphenylharnstoff



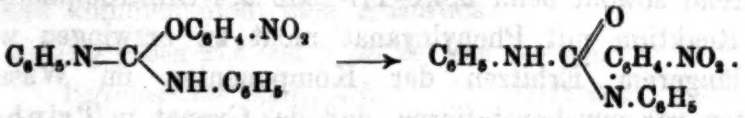
in reiner Form vorliegt. Immerhin ergab eine Stickstoffbestimmung die entsprechende Zahl.

	Berechnet für $C_{19}H_{15}O_3N_3$:	Gefunden:
N	12,61	13,08 %.

Nitrotriphenylharnstoff,



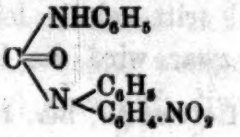
ist in dem Produkt auf keinen Fall enthalten, denn es liefert mit alkoholischem Alkali eine gelbe, nicht eine rote Lösung (vergl. unten das Verhalten des Nitrotriphenylharnstoffs), jedoch erhielten wir beim Erhitzen einer Probe auf 160° eine Schmelze, die tatsächlich von alkoholischem Kali mit roter Farbe aufgenommen wurde; demnach scheint beim Erhitzen eine Umlagerung im Sinne der folgenden Formeln möglich:



Wir haben daraufhin Carbodiphenylimid und p-Nitrophenol mit einander im Ölbad 3 Stunden lang auf 140° erhitzt und alsdann die resultierende, dunkelbraune, zähflüssige Masse in Alkohol gelöst. Ein Teil dieser Lösung lieferte nach längerem Stehen ein kristallinisches Produkt, das aus einem Gemenge von Carbanilid und Nitrotriphenylharnstoff bestand; letzterer, auf Grund seiner größeren Löslichkeit in Alkohol isoliert, wurde zwar nur in geringer Menge erhalten, jedoch genügend, um seine Identität mit dem unten beschriebenen Mononitrotriphenylharnstoff feststellen zu können.

Die Hauptmenge des oben erwähnten alkoholischen Auszuges der Schmelze wurde noch warm mit Natronlauge versetzt und die nunmehr dunkelrote Lösung mit so viel Wasser verdünnt, daß die Flüssigkeit ihre dunkelrote Farbe noch behielt. Das hierbei zur Abscheidung kommende Produkt besteht im wesentlichen aus Carbanilid. Verdünnt man das Filtrat nun mit reichlich Wasser, so wird die Flüssigkeit gelb und trübt sich unter Abscheidung von p-Nitrodiphenylamin, das, wiederholt aus Alkohol umkristallisiert, in orangefarbenen Blättchen vom Schmelzp. 131°—132° gewonnen wurde.

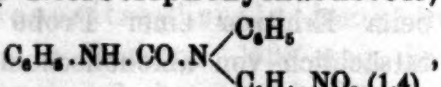
Diesem Befund ist zu entnehmen, daß in der alkoholischen Lösung der Reaktionsmasse der p-Nitrotriphenylharnstoff



enthalten gewesen, der dann unter dem Einfluß des Alkalis in p-Nitrodiphenylamin und Phenylcyanat bzw. Diphenylharnstoff zerlegt worden ist.

Zum Vergleich mit dem oben erwähnten Reaktionsprodukt haben wir den

p-Nitrotriphenylharnstoff,



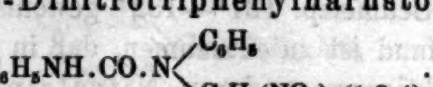
aus Phenylcyanat und p-Nitrodiphenylamin [1]) synthetisiert. Während sowohl beim 2,4,6-Tri- wie 2,4-Dinitrodiphenylamin eine Reaktion mit Phenylcyanat nicht zu erzwingen war — bei längerem Erhitzen der Komponenten im Wasserbad konnten wir nur konstatieren, daß das Cyanat in Triphenylcyanurat vom Schmelzp. 275° überging — tritt hier die Reaktion relativ leicht ein. Das Amin wurde mit überschüssigem Cyanat im Wasserbad erhitzt, wobei das Gemenge nach einiger Zeit zu einem gelben Öl zusammenfloß. In Benzol gelöst, fiel das Reaktionsprodukt auf Zusatz von Gasolin in hellgelben Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzol oder Alkohol bei 152° schmolzen. Von Alkohol wird der Harnstoff erst bei Siedetemperatur in größerer Menge aufgenommen, leicht dagegen von Benzol.

0,1179 g gaben 13,5 ccm N bei 25° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{15}O_3N_3$:	Gefunden:
N	12,61	12,50 %.

Die alkoholische Lösung des Nitrotriphenylharnstoffs wird auf Zugabe einiger Tropfen Ätzlauge sofort dunkelrot, beim Verdünnen mit Wasser färbt sich die Flüssigkeit gelb unter gleichzeitiger Abscheidung von p-Nitrodiphenylamin, also ganz dasselbe Verhalten, das oben bei dem Reaktionsprodukt aus Carbodiphenylimid und p-Nitrophenol beobachtet wurde.

2,4-Dinitrotriphenylharnstoff,



2,4-Dinitrophenol tritt relativ leicht mit Carbodiphenylimid zusammen, und zwar wird die Reaktion durch ca. drei-

[1]) Dargestellt nach Lellmann, Ber. 15, 826.

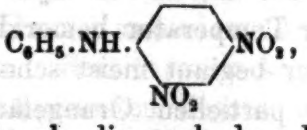
stündiges Kochen der Benzollösung der Komponenten zu Ende geführt. Durch Einengen der Reaktionsflüssigkeit erhält man das Additionsprodukt in zu Büscheln vereinigten, citronengelben Nadeln, die bei 134°—135° zu rotem Öle schmelzen, indem Zerfall in Phenylcyanat und Dinitrodiphenylamin eintritt. Bei einer wiederholt aus Alkohol umkristallisierten Probe machte sich dieser Vorgang bereits zwischen 90° und 100° durch Gelbfärbung und Erweichen der Substanz bemerkbar. Der Harnstoff wird von Benzol und Aceton leicht, schwerer von Alkohol, kaum von Wasser aufgenommen; basische Eigenschaften kommen nicht zum Ausdruck.

0,1917 g gaben 25,3 ccm N bei 20° und 748 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_5N_4$:	Gefunden:
N	14,81	14,78 %.

Die alkoholische Lösung des Dinitrotriphenylharnstoffs färbt sich auf Zusatz von Natronlauge blutrot, beim Ansäuern oder starkem Verdünnen mit Wasser scheidet sich

2,4-Dinitrodiphenylamin,



in orangeroten Nadeln ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den in der Literatur angegebenen Schmelzp. 156° zeigten.

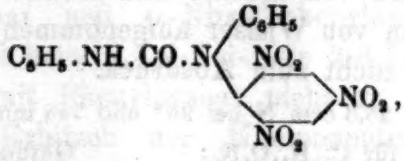
Carbodiphenylimid und Pikrinsäure.

Pikrinsäure wird von Carbodiphenylimid leicht und glatt addiert. Fügt man zu einer ziemlich konzentrierten Benzollösung des Diimids ätherische Pikrinsäurelösung, so erfolgt zunächst keine Fällung, Pikratbildung scheint also nicht einzutreten, dagegen beginnen nach einigem Stehen derbe, hellgelbe Nadeln auszukristallisieren. Für die Darstellung größerer Mengen dieses Körpers engt man die beim Entschwefeln von Thiocarbanilid (10 g) erhaltene Benzollösung ein (bis auf ca. 50 ccm), läßt den vorhandenen Diphenylharnstoff, dessen Entstehen nie ganz zu vermeiden, in der Kälte sich abscheiden und kocht dann die Flüssigkeit mit etwas weniger, als der berechneten Menge Pikrinsäure (8 g) kurz auf; die Pikrinsäure wird dabei

leicht gelöst, und beim Erkalten beginnt das Additionsprodukt als harte, gelbe Kristallmasse an den Gefäßwandungen sich abzusetzen. Das Rohprodukt erweicht gegen 210° unter Gelbfärbung und schmilzt bei 213°—214° zu gelbrotem Öl, indem Spaltung in Phenylcyanat und Pikrylanilin eintritt.

Der hier vorliegende

Trinitrotriphenylharnstoff,



löst sich leicht in warmem Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, kaum in Gasolin. Während aus Alkohol rautenförmige Blätter anfallen, erhält man aus Aceton prächtige, große, schwefelgelbe Kristalle oder seidenglänzende, verfilzte Nadeln. Bei den umkristallisierten Produkten macht sich der Zerfall in Cyanat und Pikrylanilin schon bei niedrigerer Temperatur bemerkbar, als bei dem aus Benzol erhaltenen; er beginnt meist schon gegen 160°, leicht erkenntlich an der partiellen Orangefärbung der Substanz. Dieser Prozeß setzt schon in Alkohol oder Aceton ein, wie man daran erkennt, daß beim Kochen die gelbe Farbe der Lösungen in Orangerot übergeht, auch kristallisiert dann beim Erkalten ein Gemenge von unverändertem Harnstoff und Pikrylanilin aus. Natürlich ist es diesem Verhalten auch zuzuschreiben, daß der Schmelzpunkt des Trinitrotriphenylharnstoffs wie der im Folgenden beschriebenen Derivate durch Umkristallisieren mehr oder weniger herabgedrückt wird. Da überdies der Zerfall oft schon vor dem eigentlichen Schmelzen beginnt, so findet man den Schmelzpunkt je nach der schnelleren oder langsameren Art des Erhitzens verschieden hoch.

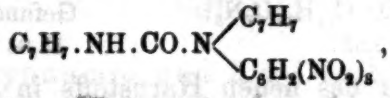
Im Einklang mit der angegebenen Konstitution läßt die Verbindung basische Eigenschaften nicht erkennen; die Benzollösung trübt sich beim Einleiten von Salzsäure nicht, auch auf Zusatz von Äther erfolgt keine Fällung.

0,1811 g Substanz gaben 0,3558 g CO_2 und 0,0508 g H_2O.
0,1881 g Substanz gaben 27,9 ccm N bei 18° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{13}O_7N_5$:	Gefunden:
C	53,90	53,58 %
H	3,07	3,13 „
N	16,54	16,63 „.

Der Trinitrodiphenylharnstoff läßt sich auch aus dem festen β-Carbodiphenylimid gewinnen. — Fügt man zur alkoholischen Lösung des Trinitrotriphenylharnstoffs Ätzlauge, so färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkelrot, indem die eingangs erörterte Spaltung in Trinitrodiphenylamin (Pikrylanilin), Anilin und Kohlensäure eingeleitet wird; ersteres fällt beim Ansäuern in rotgelben Nädelchen aus. Durch Umkristallisieren aus Benzol-Alkohol oder Aceton erhielten wir die Nitroverbindung in lebhaft glänzenden, dichroitischen, orangefarbenen Nadeln, die den richtigen Schmelzpunkt von 179° zeigten.

a-Trinitrophenyl-a-b-diorthotolylharnstoff,



wird in der gleichen Weise wie der eben beschriebene Trinitrotriphenylharnstoff aus Carbodiorthotolylimid und Pikrinsäure gewonnen. Bereits nach kurzem Aufkochen der Benzollösung der Komponenten begann der Harnstoff auszufallen, und beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu gelbem Kristallbrei. Die Substanz zeigt fast dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die Phenylverbindung; aus Alkohol kristallisiert sie in gelben Nadeln, die unscharf bei 210° schmelzen, nachdem bereits gegen 160° die beginnende Spaltung in o-Tolylcyanat und o-Tolyltrinitranilin, $C_7H_7 . NH . C_6H_2 . (NO_2)_3$, an der Rotfärbung der Masse erkennbar wird. Die Ausbeute ist auch in diesem Falle eine sehr gute.

0,1455 g Substanz gaben 20 ccm N bei 18° und 747 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}O_7N_5$:	Gefunden:
N	15,52	15,53 %.

Der Trinitrophenyldiortholylharnstoff geht in alkoholischer Suspension auf Zusatz von Natronlauge leicht in Lösung; aus der dunkelroten Flüssigkeit wird durch Säure das o-Tolyltrinitranilin als orangefarbener Niederschlag gefällt, der aus Alkohol in orangeroten Nadeln anschießt. Die Nitroverbindung ist leicht löslich in Benzol wie Aceton und ziemlich

schwer in Alkohol; sie schmilzt bei 164°—165° und ist identisch mit dem von Reverdin und Crépieux[1]) aus Pikrylchlorid und o-Toluidin erhaltenen Amin.

Trinitrophenyldiparatolylharnstoff,

$$C_7H_7.NH.CO.N\begin{matrix}C_7H_7\\ C_6H_2(NO_2)_3\end{matrix},$$

aus Carbodiparatolylimid und Pikrinsäure. Der wiederum durch kurzes Erhitzen der Komponenten in Benzol leicht zu erhaltende Harnstoff fällt aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln an, die über 160° sich dunkler zu färben beginnen und bei 210°—211° geschmolzen sind. Leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol und wenig löslich in Äther.

0,1474 g Substanz gaben 20 ccm N bei 18° und 748 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}O_7N_5$:	Gefunden:
N	15,52	15,84 %.

Durch Spalten des neuen Harnstoffs in alkalisch-alkoholischer Lösung entsteht neben Paratoluidin p-Tolyltrinitranilin (Pikrylparatoluidin), $C_7H_7.NH.C_6H_2(NO_2)_3$, das aus der dunkelroten alkalischen Lösung beim Ansäuern in gelben Nadeln ausfällt. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhielten wir gelbe bis orangegelbe glänzende Nadeln, daneben — jedoch in geringer Menge — auch dunkelrote. Wie aus der nachfolgenden Abhandlung ersichtlich, handelt es sich hier um zwei verschiedenfarbige Formen des p-Tolyltrinitranilins, die sich leicht ineinander umwandeln lassen.

Phenylcyanamid und Pikrinsäure.[2])

Molekulare Mengen Phenylcyanamid und Pikrinsäure wurden in Benzol am Rückflußkühler erhitzt. Nach einiger Zeit begann das in Benzol fast unlösliche Reaktionsprodukt in gelben Kristallen auszufallen; es erwies sich als ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Aceton, kaum löslich in Äther. Die Substanz kristallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen, aus Aceton in prächtigen, dicken, durchsichtigen Säulen, die bei längerem Liegen verwittern. Der Schmelz-

[1]) Ber. 36, 31. [2]) Nach Versuchen von Martin Fleischmann.

punkt liegt unscharf, da die Verbindung noch vor dem Schmelzen und zwar über 200° in Trinitrodiphenylamin und Cyansäure sich zu spalten beginnt, sie erweicht dann unter Orangefärbung und schmilzt über 220° unter Blasenwerfen zu gelbrotem Öl.

0,1958 g Substanz gaben 0,3228 g CO_2 und 0,0458 g H_2O.
0,1408 g Substanz gaben 25,8 ccm N bei 18° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_9O_7N_5$:	Gefunden:
C	44,95	44,96 %
H	2,59	2,62 „
N	20,18	20,40 „.

Da die neue Verbindung beim Behandeln mit Ätzalkali (in Alkohol) Pikrylanilin liefert, so haben wir sie als

as-Trinitrodiphenylharnstoff der Form

$$C_6H_5.N.CO.NH_2$$
$$|$$
$$C_6H_2(NO_2)_3$$

aufzufassen.

Phenylcyanamid und 2,4-Dinitrophenol[1])

wirken in Benzollösung kaum aufeinander ein; erhitzt man die Agentien dagegen bei Wasserbadtemperatur direkt miteinander, so geht die Reaktion vor sich und ist nach ca. 2 Stunden beendet. Aus der alkoholischen Lösung der zähflüssigen rotgelben Schmelze kommen citronengelbe, derbe Nadeln zur Abscheidung, die nach nochmaligem Umkristallisieren bei 149° schmelzen; sie werden von siedendem Alkohol und Aceton leicht aufgenommen, schwerer von Benzol und wenig von Äther.

Nach den bisher mitgeteilten Ergebnissen der Untersuchung liegt in der Verbindung der as-Dinitrodiphenylharnstoff

$$C_6H_5.N.CO.NH_2$$
$$|$$
$$C_6H_3(NO_2)_2$$

vor; tatsächlich liefert er auch bei der hydrolytischen Aufspaltung mittels Alkali 2,4-Dinitrodiphenylamin in den orangeroten Nadeln vom Schmelzp. 157°.

Phenylcyanat und p-Nitrophenol.

Molekulare Mengen Nitrophenol (2 g) und Cyanat (1,7 g) werden im Wasserbad mit einander erhitzt, wobei die Masse

[1]) Nach Versuchen von M. Fleischmann.

nach einiger Zeit zusammenfließt und darauf bald — bereits während des Erhitzens — wieder erstarrt. Das nach seinem Verhalten als p-Nitrophenyläther des Phenylurethans, $C_6H_5.NH.COO.C_6H_4.NO_2$, sich ausweisende Reaktionsprodukt erhält man aus Benzol in glänzenden, wasserhellen Blättern, deren Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkristallisieren bei 147°—148° lag.

0,1898 g Substanz lieferten 18,5 ccm bei 26° und 744 mm.

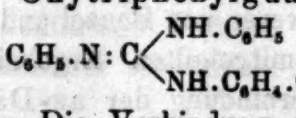
	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_4N_2$:	Gefunden:
N	10,85	10,58 %.

Der Urethanäther löst sich leicht in siedendem Alkohol; diese Lösung färbt sich auf Zusatz von Natronlauge intensiv gelb, indem Nitrophenol abgespalten wird. Daneben entsteht Carbanilid, das beim Verdünnen mit Wasser ausfällt.

Carbodiphenylimid und o-Aminophenol.

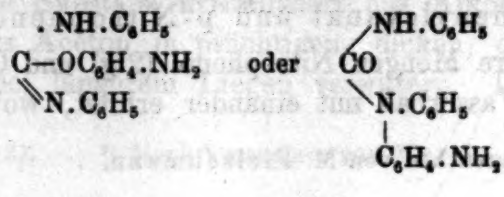
Zur Benzollösung des Carbodiimids fügt man molekulare Mengen o-Aminophenol und erhitzt ca. eine Stunde lang unter Rückfluß zum Sieden. Beim Erkalten erfüllt sich die braune Flüssigkeit mit einem Kristallbrei, der beim Umkristallisieren aus Alkohol weiße, seidenglänzende Nadeln liefert, die bei 132°—133° schmelzen. Das Produkt wird von den gebräuchlichen organischen Solventien leicht aufgenommen. Aus 5 g Thiocarbanilid erhielten wir 3,2 g des neuen Körpers, der nach Analyse und Eigenschaften als

Oxytriphenylguanidin,



anzusprechen ist. Die Verbindung zeigt basische wie saure Natur, löst sich in verdünnter Salzsäure wie in Natronlauge, ohne daß hierbei die Molekel einer hydrolytischen Spaltung anheimfällt.

Wäre die Vereinigung des Aminophenols mit dem Carbodiimid wie bei den Nitrophenolen mittels der Hydroxylgruppe zustande gekommen, so hätte einer der beiden Harnstoffe



resultieren müssen; saure Eigenschaften könnte das Reaktionsprodukt dann aber nicht besitzen. Fernerhin hätte sich bei solchen Harnstoffen auch die Gegenwart einer primären Aminogruppe nachweisen lassen müssen, Diazotierungsversuche ergaben aber ein negatives Resultat. Man kann deshalb mit Sicherheit annehmen, daß dem Additionsprodukt aus Carbodiphenylimid und Aminophenol die angegebene Konstitution eines Guanidinphenols eigen ist.

0,1289 g Substanz gaben 0,356 g CO_2 und 0,0662 g H_2O.
0,1175 g Substanz gaben 14,8 ccm N bei 20° und 725 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}ON_3$:	Gefunden:
C	75,24	75,32 %
H	5,61	5,75 „
N	13,86	13,75 „.

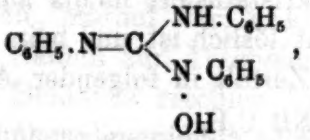
Bei dieser Gelegenheit haben wir auch das

Verhalten des Phenylhydroxylamins gegen Carbodiphenylimid

geprüft, um zu sehen, ob hier wie beim Aminophenol der Stickstoff an den Kohlenstoff des Carbodiimids angelagert werde oder aber die Hydroxylgruppe in Reaktion trete. Nun ist dank einer Untersuchung von Stollé und Laske[1]) schon bekannt, daß Hydroxylamin sich mit Carbodiimiden zu Oximen der Form $(RNH)_2:C:N.OH$ vereinigt.

Tatsächlich verläuft auch in unserem Falle der Prozeß analog, natürlich mit dem Unterschied, daß hier kein Oxim, sondern ein Derivat seiner tautomeren Form, das

Triphenyloxyguanidin,



resultiert. — Als wir zur konzentrierten Benzollösung von Carbodiphenylimid die äquimolekulare Menge Phenylhydroxylamin gaben, färbte sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit unter Erwärmen grün, und bald darauf wurden geringe Mengen Carbanilid ausgeschieden. Aus dem eingeengten Filtrat fielen

[1]) Ber. 32, 2238, und V. Laske, Dissertation, Wien 1901.

hellbraune Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 154° schmolzen. Leicht löslich in warmem Benzol, ziemlich schwer in Alkohol wie Äther, unlöslich in Wasser. Ausbeute: 4 g aus 2,4 g Phenylhydroxylamin.

0,1576 g Substanz gaben 19,9 ccm N bei 20° und 738 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}ON_3$:	Gefunden:
N	13,86	13,90 %

Die neue Verbindung besitzt schwach basische Eigenschaften. Für die Richtigkeit der oben angegebenen Formel eines Oxyguanidins spricht das Verhalten bei der Reduktion:

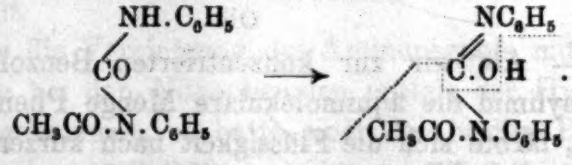
In die alkoholische Lösung der Substanz wurde aktiviertes Aluminium in reichlichem Überschuß eingetragen und ca. $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten der filtrierten Lösung fielen farblose Nadeln an, die sich durch den Schmelzp. 143° und ihr sonstiges Verhalten als Triphenylguanidin erwiesen.

Carbodiphenylimid und Essigsäure.

Nach Schall[1]) entsteht bei der Einwirkung von Eisessig auf Carbodiphenylimid der Monacetyldiphenylharnstoff,

$$C_6H_5.NH.CO.N.C_6H_5$$
$$\cdot \qquad\qquad \cdot$$
$$COCH_3$$

Wir können die Richtigkeit dieser Angabe nur bestätigen, allerdings kann man die Acetylverbindung, deren Schmelzpunkt wir mit Schall stets bei 105° fanden, nur isolieren, wenn man mit genau äquimolekularen Mengen Eisessig in Ligroin operiert. Versetzt man dagegen die Benzollösung des Diimids mit der Säure, so kristallisiert nichts aus, da der Acetylharnstoff in Benzol leicht löslich ist, und beim Einengen der Lösung erleidet er bereits Zerfall in folgender Art:



Phenylcyanat und Acetanilid sind auch die Produkte, die man beim Erhitzen der Acetylverbindung erhält, und zwar

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 261.

quantitativ bei der Destillation im Vakuum. Wendet man einen Überschuß an Eisessig an, so kristallisiert zunächst der schwer lösliche Diphenylharnstoff aus der Benzollösung aus, der seine Entstehung der Einwirkung der überschüssigen Säure auf das als Spaltungsprodukt des Acetylharnstoffs resultierende Phenylcyanat verdankt, wie bereits eingangs gezeigt wurde.

Bringt man Carbodiphenylimid (5 g) direkt mit Eisessig zusammen — wir nahmen $2^1/_2$ Mol. Säure — so erwärmt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit und man bemerkt in Übereinstimmung mit den Angaben von Dains[1]) den Geruch nach Essigsäureanhydrid; destilliert man dieses ab, so findet man im Rückstand ein Gemenge von Carbanilid (1 g) und Acetanilid (2,7 g), die sich mittels Wasser oder Alkohol ohne Schwierigkeit von einander trennen lassen. Diese Mengen entsprechen annähernd denjenigen, die man nach dem eingangs dargelegten Spaltungsprozeß erwarten mußte.

Hier seien auch die irrtümlichen Angaben berichtigt, die die Literatur hinsichtlich der Bildung des Acetyldiphenylharnstoffs aufweist. Creath[2]) will die Verbindung aus Diphenylguanidin und Essigsäureanhydrid beim Erhitzen auf 150° erhalten haben, während die Agentien bei 100° den Acetylmonophenylharnstoff vom Schmelzp. 183° liefern sollen. Letztere Angabe können wir als richtig bestätigen, jedoch ist Erhitzen nicht erforderlich, da das Anhydrid direkt unter lebhafter Wärmeentwicklung auf die Guanidinbase einwirkt; man kocht nach Beendigung der Reaktion zur Zerstörung des überschüssigen Anhydrids mit Wasser auf und fügt einige Tropfen Salzsäure zur Flüssigkeit, worauf der Acetylmonophenylharnstoff langsam in Nadeln zur Abscheidung kommt.

Angesichts dieses Befundes erschien es von vorneherein befremdlich, daß aus Diphenylguanidin und Essigsäureanhydrid bei 150° Acetyldiphenylharnstoff entstehen solle, nachdem das Rohr vor dem Erhitzen zweifellos schon den Acetylmonophenylharnstoff enthält. Tatsächlich ist der von Creath als Acetyldiphenylharnstoff angesprochene Körper vom Schmelz-

[1]) Chem. Centralbl. 99, I, S. 831.
[2]) Ber. 8, 1187.

punkt 115° nichts anderes als Acetanilid. Der Acetylharnstoff schmilzt, wie oben erwähnt, bei 105°, ist auch von Acetanilid, dem er in der Kristallform zwar recht ähnlich, ohne Schwierigkeit durch seine Leichtlöslichkeit in Benzol zu unterscheiden, sowie durch den beim Erhitzen auftretenden Geruch nach Phenylcyanat. Unaufgeklärt bleibt nur, daß die Analyse, wie Creath erwähnt, auf den Acetyldiphenylharnstoff gestimmt habe.

Die Mitteilung von B. Kühn[1]), daß Acetyldiphenylharnstoff aus Acetanilid und Phenylcyanat beim Erhitzen auf 150° entstehe, muß schon deshalb auf Irrtum beruhen, da die fragliche Verbindung bei dieser Temperatur bereits in die genannten Komponenten zerfällt. Wie eingangs dargelegt, kann Kühn auch nur unverändertes Acetanilid in Händen gehabt haben. Nach unseren Versuchen wird Phenylcyanat von Acetanilid jedoch bei längerem Erhitzen im Wasserbad aufgenommen, wenn auch die Reaktion sehr wenig glatt verläuft. Nach 6-stündigem Erhitzen der Mischung von äquimolekularen Mengen Anilid und Cyanat roch das entstandene Öl immer noch sehr stark nach Cyanat; in dem doppelten Volumen Benzol aufgenommen, lieferte das Öl beim Erkalten der Lösung eine blätterig kristallinische Masse, die sich als unverändertes Acetanilid vom Schmelzp. 114° erwies. Aus der Mutterlauge wurde durch Petroläther ein Gemenge von Carbanilid, Acetanilid und Acetyldiphenylharnstoff zur Abscheidung gebracht; dieses wurde mit siedendem Wasser unter Zugabe von etwas Alkohol behandelt, wobei Carbanilid zurückbleibt. Aus der wäßrigen Lösung fielen beim Erkalten flache Nadeln an, die bei 103°—104° schmolzen, sich sehr leicht in Benzol lösten und beim Erhitzen auf 150° Phenylcyanat abspalteten.

Die Menge des so gewonnenen Acetyldiphenylharnstoffs betrug nach dem Umkristallisieren kaum 15% der theoretisch berechneten. Für die Darstellung dieses Acetylharnstoffs kann jedenfalls nur das Schallsche Verfahren in Betracht kommen, seine Konstitution ist aber erst durch die oben ausgeführte Synthese festgelegt.

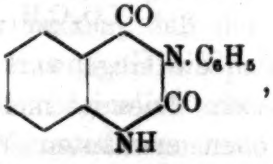
---

[1]) Ber. 17, 2882.

Carbodiphenylimid und Phtalsäure

wirken in Benzol unter Bildung von Carbanilid und Phtalsäureanhydrid auf einander ein, ersteres kommt direkt zur Abscheidung, während letzteres beim Einengen der Flüssigkeit erhalten wird. Das Diimid wirkt also hier lediglich wasserentziehend; ob der Prozeß unter intermediärer Anlagerung der Säure zustande kommt, ließ sich hier nicht enscheiden.

Phenyldiketotetrahydrochinazolin,



aus Carbodiphenylimid und Anthranilsäure. Werden äquimolekulare Mengen dieser Verbindungen in siedendem Benzol zusammengebracht, so beginnt das Reaktionsprodukt bald schon aus der heißen Lösung auszukristallisieren. Aus alkoholischer Lösung gewannen wir die Substanz in farblosen kleinen Nädelchen, die bei 272° schmolzen und sich indentisch erwiesen mit Phenyldiketotetrahydrochinazolin. Auch gab eine zur Kontrolle ausgeführte Stickstoffbestimmung entsprechende Zahlen.

0,1489 g Substanz lieferten 15,9 ccm N bei 20° und 736 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
N	11,75	11,82 %.

In Übereinstimmung mit der eingangs für das Chinazolin gegebenen Bildungsgleichung fanden wir auch Anilin in der Reaktionsflüssigkeit.

Carbodiphenylimid und p-Aminobenzoesäure.

Trägt man in die Benzollösung des Carbodiimids die molekulare Menge p-Aminobenzoesäure ein und erhitzt zum Sieden, so wird die Säure nach einiger Zeit gelöst, die Flüssigkeit trübt sich jedoch bald wieder, und nun beginnt schon während des Siedens die Abscheidung eines weißen Kristallbreis. Den gewöhnlichen Solventien gegenüber erwies sich das Produkt als außerordentlich schwer löslich, nur von siedendem Pyridin wird es in größerer Menge aufgenommen; aus dieser Lösung werden durch verdünnten Alkohol kleine, weiße

Nadeln zur Abscheidung gebracht, deren Schmelzpunkt über 300° liegt.

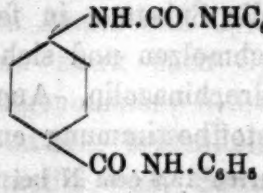
0,1383 g Substanz gaben 15,6 ccm N bei 15° und 730 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2N_3$:	Gefunden:
N	12,68	12,67 %

Die Analyse zeigt, daß die neue Verbindung ein Additionsprodukt aus gleichen Molekülen Diimid und Säure ist. Würde hier nun der p-Aminobenzoyldiphenylharnstoff,

$$C_6H_5.NH.CO.N.C_6H_5$$
$$\vdots$$
$$CO.C_6H_4.NH_2,$$

vorliegen, so müßte sich die Gegenwart der primären Aminogruppe nachweisen lassen. Dies ist nicht der Fall, wir müssen vielmehr nach dem oben erwähnten Verhalten der Acyldiphenylharnstoffe schließen, daß die primär entstandene Aminobenzoylverbindung unter den Bedingungen der Reaktion Phenylcyanat abspaltet, das sich dann an die Aminogruppe des Benzoylrestes anlagert. Auf diese Weise resultiert



p-Phenylureidobenzanilid.

In derselben Weise vollzieht sich auch die Reaktion zwischen

Carbodiphenylimid und m-Aminobenzoesäure,

jedoch ist hier längeres Kochen der Benzollösung erforderlich, bis die Ausscheidung des entstehenden m-Phenylureidobenzanilid,

$$C_6H_4\begin{cases}NH.CO.NH.C_6H_5\ (1)\\ CO.NH.C_6H_5\ (3)\end{cases},$$

beginnt. Die Verbindung erwies sich ähnlich schwer löslich wie das Paraderivat. Aus der Lösung in Pyridin kristallisierten auf Zusatz von Alkohol silberglänzende Blättchen aus, die unscharf bei 250°—254° schmolzen. Die Ausbeute ist hier wie in dem vorigen Falle sehr gut.

0,1336 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 16° und 732 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2N_3$:	Gefunden:
N 12,68	12,77 %.

Löst man den Harnstoff in heißem Alkohol, säuert nach dem Erkalten mit Salzsäure an und gibt nun Nitrit hinzu, so ist eine Veränderung nicht zu bemerken, auch kristallisiert das Ausgangsmaterial beim Verdünnen der Lösung mit Wasser unverändert wieder aus. Gießt man die mit Nitrit versetzte Flüssigkeit in alkalische β-Naphtollösung, so beobachtet man zwar eine schwache gelbrote Färbung; diese Farbstoffbildung ist jedoch zweifellos durch geringe Mengen Anilin bedingt, die dadurch entstanden zu denken, daß der Harnstoff unter dem Einfluß der Salzsäure eine partielle Spaltung erlitten.

Ist somit für die vorliegende Verbindung die Formel eines Aminobenzoyldiphenylharnstoffs auszuschließen, so stimmen andererseits ihre Eigenschaften, die Schwerlöslichkeit, der hohe Schmelzpunkt und die Indifferenz gegen Alkali wie gegen Säure, mit der angegebenen Konstitution trefflich überein.

sym. Hexaphenylmelamin
(γ-Carbodiphenylimid).

Wie eingangs erwähnt, haben wir beim Erhitzen von α-Carbodiphenylimid mit verschiedenen Phenolen stets in größerer oder geringerer Menge einen Körper in der Reaktionsmasse gefunden, der die gleiche prozentische Zusammensetzung wie Carbodiphenylimid aufweist und aller Wahrscheinlichkeit nach ein bisher noch nicht beobachtetes, zweites trimolekulares Diimid der eingangs angegebenen cyklischen Konstitution darstellt.

Für die Gewinnung dieses Produktes führt das folgende Verfahren zum besten Resultat. In die Lösung etwa gleicher Mengen α-Carbodiphenylimid und Phenol in reichlich Benzol (auf 20 g Carbodiphenylimid etwa $^1/_2$ Liter Benzol) leitet man unter Kühlung mit Leitungswasser gut getrocknete Salzsäure bis zur Sättigung ein; bemerkenswert ist, daß hierbei das Chlorhydrat des Diimids gar nicht zur Abscheidung kommt, während bei Abwesenheit von Phenol ein steifer Brei von Chlorid entsteht. Nachdem das Lösungsmittel nunmehr vollkommen abdestilliert, fügt man zum erkalteten Rückstand Natronlauge im Überschuß, etwa das gleiche Volumen Alkohol und nun reichlich

Wasser, wobei das Reaktionsprodukt als dickflüssiges, nach einiger Zeit erstarrendes Öl abgeschieden wird. Das Produkt wird nunmehr abfiltriert und mit lauwarmem Alkohol digeriert, wodurch der als Nebenprodukt entstehende Phenylisodiphenylharnstoff (siehe oben) gelöst wird, während der Rückstand aus γ-Carbodiphenylimid besteht, dem noch etwas Pentaphenylbiguanid beigemengt ist. Zur Reinigung wird das farblose Kristallpulver mit wenig Benzol unter gelindem Erwärmen behandelt, wobei der größte Teil des Pentaphenylbiguanids zurückbleibt, und die Lösung dann mit ungefähr dem doppelten Volumen heißen Alkohols versetzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit kristallisiert das γ-Carbodiphenylimid in wohlausgebildeten, glasglänzenden, wasserhellen Nadeln oder Säulen aus. Etwa noch vorhandenes Pentaphenylbiguanid scheidet sich zuletzt in lebhaft glänzenden Prismen ab, die nunmehr erheblich schwerer von Benzol aufgenommen werden als die Nadeln der neuen Verbindung; deshalb gelingt es jetzt auch, durch nochmaliges Wiederholen der Reinigungsprozedur das γ-Carbodiphenylimid vollkommen rein zu erhalten; es zeigt dann den Schmelzp. 196°.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, warmem Eisessig und Essigäther, weniger leicht in Äther und ziemlich schwer selbst in siedendem Alkohol. Ausgehend von 20 g Thiocarbanilid erhält man ca. 6 g der neuen Verbindung, die übrigens auch aus β-Carbodiphenylimid auf dem gleichen Wege entsteht.

I. 0,1602 g Substanz gaben 0,4736 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.
II. 0,1657 g Substanz gaben 0,4879 g CO_2 und 0,081 g H_2O.
III. 0,1832 g Substanz lieferten 23,6 ccm N bei 20° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{30}N_6$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	80,41	80,63	80,30	— %
H	5,15	5,45	5,43	— „
N	14,43	—	—	14,35 „.

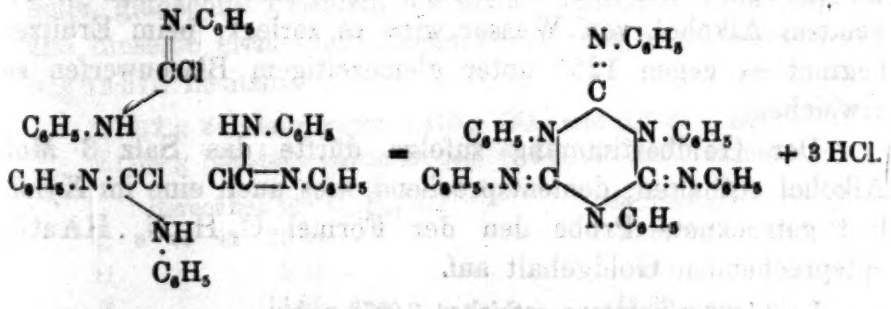
Die nach Landsberger in Aceton ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab Zahlen, die dem dreifachen Molekulargewicht des Carbodiphenylimids entsprechen.

I. 0,2283 g Substanz gaben in 14,26 g Aceton: Siedep.-Erhöhung 0,050°.

II. 0,6122 g Substanz gaben in 12,53 g Aceton: Siedep.-Erhöhung 0,145°.

Berechnet für	Gefunden:	
$(C_{18}H_{10}N_2)_3$:	I.	II.
M = 582	547	574.

Die Gewinnung des Hexaphenylmelamins aus Carbodiphenylimid ist übrigens nicht an die Gegenwart von Phenol gebunden, dessen polymerisierende Wirkung bekannt ist (z. B. beim Cyanamid und Phenylcyanat), jedoch erhält man ohne Phenol erheblich größere Mengen von Pentaphenylbiguanid. Dieser Umstand ist insofern bemerkenswert, als daraus hervorgeht, daß entgegen unserer ursprünglichen Annahme die Bildung des Hexaphenylmelamins nicht vom Phenylisodiphenylharnstoff ausgehen muß, der Prozeß scheint bei dem angegebenen Verfahren vielmehr auf der intermediären Bildung von Carbodiphenylimidchlorid zu beruhen, von dem sich drei Molekel unter Austritt von Salzsäure in folgender Art vereinigen dürften:



Nach unseren Versuchen vollzieht sich dieser Vorgang erst beim Abdestillieren der Reaktionsflüssigkeit, also bei Wasserbadtemperatur. Wird nämlich die Benzollösung nach Einleiten von Salzsäure direkt durch Schütteln mit Natronlauge von der Säure befreit und nunmehr abdestilliert, so findet man höchstens Spuren unseres Tricarbodiphenylimids im Rückstand. In welcher Weise die Bildung des letzteren durch die Gegenwart von Phenol so begünstigt wird, läßt sich vorerst nicht angeben.

Chlorhydrat des Hexaphenylmelamins, $C_{39}H_{30}N_6.HCl$.

Die Base, in wenig absolutem Alkohol suspendiert, geht auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure leicht unter Salzbildung

in Lösung. Bei Zugabe von reichlich Äther beginnt das Chlorhydrat in glänzenden Nadeln anzuschießen, die gegen 200° erweichen und bei 207° schmelzen. Das Salz wird durch Wasser zerlegt; auch selbst in Alkohol, von dem es zunächst leicht aufgenommen wird, geht der Zerfall vor sich, denn nach kurzer Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit den glänzenden Nädelchen der Base. Beim Trocknen im Toluolbad verliert das Salz ebenfalls seine Säure vollkommen; zur Analyse wurde deshalb ein Präparat verwendet, das längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure gestanden hatte.

0,1735 g Substanz gaben 0,0395 g AgCl.

	Berechnet für $C_{39}H_{31}N_6Cl$:	Gefunden:
Cl	5,74	5,63 %.

Die Base liefert ferner ein gut kristallisierendes Goldsalz, das aus salzsaurer alkoholischer Lösung des Melamins durch alkoholische Goldchloridlösung in schönen, bräunlichen, derben Nadeln zur Abscheidung gebracht wird, die man durch Zusatz von Äther vervollständigt. Das Salz löst sich in siedendem Alkohol, von Wasser wird es zerlegt; beim Erhitzen beginnt es gegen 125° unter gleichzeitigem Blasenwerfen zu erweichen.

Der Goldbestimmung zufolge dürfte das Salz 3 Mol. Alkohol enthalten; dementsprechend wies auch eine im Xylolbad getrocknete Probe den der Formel $C_{39}H_{30}N_6 . HAuCl_4$ entsprechenden Goldgehalt auf.

I. 0,1498 g Substanz enthielten 0,0278 g Au.

	Berechnet für $C_{39}H_{30}N_6 . HAuCl_4 + 3C_2H_6O$:	Gefunden:
Au	18,60	18,56 %.

II. 0,136 g Substanz, im Xylolbad getrocknet, enthielten 0,0292 g Au.

	Berechnet für $C_{39}H_{30}N_6 . HAuCl_4$:	Gefunden:
Au	21,38	21,47 %.

Während β-Carbodiphenylimid bei höherer Temperatur in die monomolekulare Form zurückverwandelt wird und so die Reaktionsfähigkeit des letzteren wieder annehmen kann, erweist sich das cyklische Polymere als ziemlich indifferent; es wird in Gegenwart von Anilin selbst bei Siedetemperatur des letzteren nicht zur Guanidinbildung veranlaßt, auch reagiert es mit Pikrinsäure in siedendem Benzol nicht wie die

beiden anderen Isomeren (siehe oben), sondern bildet ein Pikrat, das sich nach einiger Zeit in derben Kristallaggregaten vom Schmelzp. 157° absetzt. Der angenommenen Konstitution entsprechend, wird es von salpetriger Säure nicht angegriffen.

Durch längeres Kochen mit konzentrierter Salzsäure entsteht wie bei den Isomeren Carbanilid und weiterhin Anilin. Erhitzt man dagegen eine aus gleichen Teilen Alkohol und konzentrierter Salzsäure bestehende Lösung der Base unter Rückfluß auf dem Wasserbad, so bemerkt man alsbald die Entwicklung von Kohlensäurebläschen; nach ca. $^1/_2$ Stunde ist die Reaktion beendet. Man versetzt nun mit reichlich Wasser, neutralisiert mit Alkali und wäscht den entstandenen weißen Niederschlag gut mit Wasser aus; im Filtrat ist Anilin nachweisbar. Das Spaltungsprodukt wird mit mäßig erwärmtem Alkohol digeriert, letzterer abgegossen und der kristallinische Rückstand in wenig Chloroform gelöst. Aus dieser Lösung erhält man nach Zugabe von etwa dem doppelten Volumen Alkohol bei langsamem Verdunsten des Chloroforms wasserhelle, glänzende Prismen, die genau denselben Schmelzp. 161° und dieselbe elementare Zusammensetzung wie Pentaphenylbiguanid besitzen.

0,1612 g Substanz gaben 0,470 g CO_2 und 0,0822 g H_2O.
0,1104 g Substanz gaben 14 ccm N bei 14° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{31}H_{27}N_5$:	Gefunden:
C	79,83	79,52 %
H	5,61	5,66 „
N	14,55	14,56 „.

Die Kristalle erschienen meist in etwas andere Ausbildung, wie die des auf anderem Wege erhaltenen Pentaphenylbiguanids, sie erscheinen mehr länglich ausgebildet (beiderseitig zugespitzte Platten oder kurzen Säulen) gegenüber den sonst mehr rhomboederähnlichen Formen; beide zeigen jedoch das gleiche optische Verhalten, nach dem sie dem monoklinen System angehören.[1]) Auch ist in Löslichkeit (leicht löslich in Chloroform und warmem Benzol, weniger in Äther, schwer in Alkohol) und sonstigem Verhalten ein Unterschied nicht zu beobachten.

[1]) Nach gütiger Mitteilung von Herrn Prof. Lenk, dahier.

Durch längeres Kochen (1—2 Std.) mit Salzsäure (2 Tle. konzentrierte Salzsäure und 1 Tl. Alkohol) erhält man aus beiden Präparaten Triphenylguanidin als Spaltungsprodukt.

Schließlich wurden noch einige Versuche angestellt, das Hexaphenylmelamin aus Pentaphenylbiguanid wieder aufzubauen, einstweilen ohne den gewünschten Erfolg; das Biguanid trat bei Temperaturen bis zu 160° weder mit Phenylcyanat noch mit α-Carbodiphenylimid in Reaktion.

Über isomere verschiedenfarbige Pikrylamine;

von

M. Busch und Ernst Pungs.

Die in der vorangehenden Arbeit mitgeteilte Beobachtung, daß Pikryl-p-toluidin in einer gelben und einer dunkelroten Modifikation existiert, veranlaßte uns nachzuforschen, ob diese merkwürdige Isomerie auch bei anderen Pikrylanilinen auftrete. Bei Durchsicht der Literatur fanden wir, daß in der großen Reihe der von Turpin[1]), Wedekind[2]), Mulder[3]), Sudborough und Picton[4]) dargestellten Pikrylaminen nur beim Pikryl-β-naphtylamin und Pikryläthylisopropylamin eine gelbe und eine rote Form isoliert worden ist, während in der Gruppe des 2,4-Dinitranilins die Existenz verschiedenfarbiger Formen mehrfach konstatiert werden konnte.[5])

Wir haben nun eine Reihe bisher noch nicht bekannter 2,4,6-Trinitraniline von dem genannten Gesichtspunkte aus

---

[1]) Ber. 24, R. 949. [2]) Ber. 33, 426.

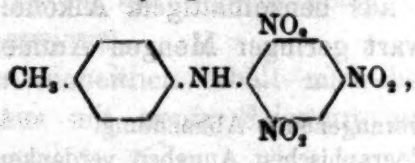
[3]) Chem. Centralbl. 1906. II, S. 33. [4]) Daselbst.

[5]) Vergl. J. Oechslin, Über isomere gelbe und rote Nitraniline, Dissertation, Leipzig 1907. Herr Geheimrat Hantzsch war so freundlich, mich unter Übersendung dieser Dissertation darauf aufmerksam zu machen, daß die Versuche zur Aufklärung der merkwürdigen Isomerie der Nitraniline in seinem Institut fortgesetzt werden, weshalb wir von weiteren Arbeiten nach dieser Richtung hin Abstand genommen haben.

untersucht und konnten tatsächlich bei einigen Derivaten zwei verschiedenfarbige Formen fassen. In manchen Fällen scheint neben der rot (orangerot bis dunkelrot) anfallenden Form noch eine gelbe zu existieren, die aber außerordentlich unbeständig ist und sich deshalb der Isolierung entzog; doch dürften sich wohl die Bedingungen noch ausfindig machen lassen, unter denen auch diese labilen Körper festzuhalten sind. Von weiteren Bemühungen haben wir in Rücksicht auf die Untersuchungen im Leipziger Laboratorium von Herrn Prof. Hantzsch abgesehen, dagegen machten wir die neue interessante Beobachtung, daß die Pikrylaniline auch verschiedenfarbige — schwarze, rote und gelbe — Alkalisalze bilden, die z. T. als prächtig kristallisierte Produkte anfallen. Die Untersuchung dieser Salze ist zwar noch nicht zum Abschluß gekommen, hat aber bereits ergeben, daß die verschiedenfarbigen Salze nicht im Verhältnis von Isomeren zu einander stehen, sondern verschiedenen Gehalt an Alkali und Alkohol aufweisen. Wir haben es mit Verbindungen zu tun, die in die Klasse der zuerst von Victor Meyer beobachteten, von Lobry de Bruyn näher untersuchten Alkoholaten von Polynitrobenzolen gehören, deren Konstitution schließlich durch die schöne Arbeit von Meisenheimer[1]) klar gelegt worden ist. Während nun bisher nur solche Verbindungen gefunden worden sind, in denen die Salzbildung durch Addition einer Molekel Alkoholat stattgefunden, vermögen die Pikrylaniline unter bestimmten Bedingungen 2 und selbst 3 Mol. Alkoholat aufzunehmen. Die Untersuchung ist in Gemeinschaft mit Herrn Kögel ausgeführt worden, und soll in Kürze über dieselbe berichtet werden.

Experimentelles.

Pikryl-p-toluidin,



[1]) Ann. Chem. 323, 205.

aus Pikrylchlorid und p-Toluidin. Die Darstellung dieses, wie der im folgenden beschriebenen Pikrylarylamine begegnet keinerlei Schwierigkeit. Man vereinigt die alhoholischen Lösungen von Pikrylchlorid und Amin — Wärmezufuhr ist gewöhnlich nicht erforderlich —, worauf die in Alkohol meist schwer löslichen Reaktionsprodukte alsbald auskristallisieren.

Im vorliegenden Falle erhält man aus der Reaktionsflüssigkeit entweder nur gelbe bis orangegelbe Nadeln oder meist ein Gemenge von gelben und schön dunkelroten[1]). Beim Umkristallisieren aus Benzol entstanden orangefarbene Prismen, die sich als benzolhaltig erwiesen und an der Luft verwitterten, wobei sie gelb und undurchsichtig wurden; als diese Kristalle nochmals mit siedendem Alkohol aufgenommen wurden, fielen beim Erkalten der Lösung ausschließlich dunkel blutrote Nadeln an. Überhaupt erwies sich die gelbe Form als die labilere; sie geht je nach den Bedingungen mehr oder weniger leicht in die rote über. Unsere Bemühungen, die beiden Isomeren einheitlich zu gewinnen, haben folgendes ergeben.

1. Gelbe Form. Diese wird stets erhalten, wenn man aus alkalisch-alkoholischer Lösung mit Salzsäure — am besten unter Kühlung — fällt. Sie läßt sich unverändert zurückerhalten bzw. reinigen, indem man sie aus salzsäurehaltigem Alkohol oder Aceton durch Wasserzusatz zum Auskristallisieren bringt. Sie bildet dann glänzende, gelbe bis orangegelbe, monokline[2]) Nadeln, die bei 163° schmelzen, sich leicht in Aceton, Chloroform und Benzol und ziemlich schwer in Alkohol lösen.

0,1684 g Substanz gaben 26,2 ccm N bei 16° und 731 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_8N_4$:	Gefunden:
N	17,61	17,67 %.

2. Die rote Form ist beständig und kann nur über das Alkalisalz in die gelbe zurückverwandelt werden, wie oben angegeben; sie entstebt stets und ausschließlich, wenn man die gelbe Form aus benzolhaltigem Alkohol umkristallisiert; auch die Gegenwart geringer Mengen Ammoniak im Alkohol

[1]) Vergl. die vorangehende Abhandlung.

[2]) Die kristallographischen Angaben verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Lenk, dahier.

bedingen den gleichen Effekt. Man erhält so schön dunkel blutrote, glänzende Nadeln, die dem rhombischen System angehören. Der Schmelzpunkt liegt bei 165°, also 2° höher wie der des gelben Isomeren, in den Löslichkeitsverhältnissen ist jedoch kaum ein Unterschied zu beobachten.

0,1388 g Substanz gaben 21,7 ccm N bei 17° und 740 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_8N_4$:	Gefunden:
N	17,61	17,9 %

Unsere Versuche mit Pikryl-o-toluidin ergaben, daß hier nur eine beständige Form (orangerote Nadeln), die bereits von Reverdin und Crepieux[1]) beschrieben worden ist, gefaßt werden kann, während beim Ansäuern der gekühlten, alkalisch-alkoholischen Lösung ein gelbes Produkt ausfällt, das sich innerhalb kürzester Frist in das orangerote umwandelt.

Pikryl-m-toluidin, $CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_2(NO_2)_3$,

aus Pikrylchlorid und m-Toluidin. Die alkoholische Reaktionsflüssigkeit erstarrte zu einem gelben Kristallbrei, der mit roten, zu Büscheln vereinigten Nadeln durchsetzt war. Aus diesem Gemenge erhielten wir beim Umkristallisieren aus Alkohol gelbe Prismen neben einer geringen Menge roter Nadeln.

Als bei einem weiteren Versuch die Komponenten in siedendem Alkohol zusammengebracht wurden, machten wir die merkwürdige Beobachtung, daß zunächst rote Nadeln ausfielen, bei weiterem Erkalten der Flüssigkeit wurde die ganze Kristallmasse gelb und nach längerem Stehen erschien sie wieder orangerot.

Aus alkalisch-alkoholischer Lösung wird durch Säure die gelbe Modifikation gefällt, die beim Umkristallisieren aus Alkohol zunächst wieder ein Gemenge beider Formen liefert, bei öfterem Wiederholen dieser Operation geht immer mehr in die orangerote Form über. Aus Benzol bekommt man bei langsamem Verdunsten des Solvens gelbe Prismen, die sich als benzolhaltig erwiesen.

Vollkommen einheitlich erhält man beide Formen folgendermaßen: Aus mit wenig Salzsäure angesäuerter alko-

[1]) Ber. 36, 31.

holischer Lösung setzen sich ausschließlich gelbe Prismen ab, während umgekehrt aus Alkohol, dem man einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt, stets die orangeroten Nadeln auskristallisieren.

Die gelbe Modifikation schmilzt bei 130°, die rote bei $129^1/_2$°; beide lösen sich leicht in Benzol und Aceton, schwerer in Alkohol und noch weniger in Äther.

Analyse der gelben Prismen.

0,1801 g Substanz gaben 27,6 ccm N bei 16° und 745 mm.

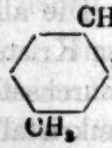
	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_8N_4$:	Gefunden:
N	17,61	17,7 %.

Analyse der orangeroten Nadeln.

0,2152 g Substanz gaben 33,15 ccm N bei 16° und 745 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_8N_4$:	Gefunden:
N	17,61	17,8 %.

Pikryl-p-xylidin,



$NHC_6H_2(NO_2)_3$.

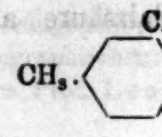
Die Verbindung fällt aus Alkohol in prächtig glänzenden, dunkel blutroten Nadeln an, jedoch existiert noch eine gelbe, außerordentlich labile Form. Versetzt man nämlich die tief dunkelrote alkalisch-alkoholische Lösung dieses Pikrylxylidins unter Kühlung mit Salzsäure, so entsteht zunächst ein gelber Niederschlag, der aber innerhalb kurzer Zeit wieder rot wird; bei sehr starker Kühlung ist die gelbe Form länger haltbar.

Die dunkelroten Nadeln schmelzen bei 163°, sie lösen sich leicht in Aceton und Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

0,1458 g Substanz gaben 21,5 ccm N bei 16° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_8N_4$:	Gefunden:
N	16,87	17,04 %.

Pikryl-1,3,4-xylidin,



$.NH.C_6H_2(NO_2)_3$.

Wir erhielten diese Verbindung in orangeroten, derben Nadeln, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei 158° schmolzen und dem monoklinen System angehören. Aus Aceton kristallisieren etwas dunkler erscheinende Prismen vom gleichen Schmelzpunkt aus. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

0,1805 g Substanz gaben 26,5 ccm N bei 16° und 744 mm.

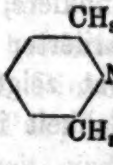
	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_6N_4$:	Gefunden:
N	16,87	16,98 %.

Wird die Substanz einige Zeit lang im Ölbad auf 190° erhitzt, so bekommt man aus der bald erstarrenden Schmelze durch Umkristallisieren aus Alkohol derbe, orangebraune Nadeln oder Säulen, die dem triklinen System angehören und bei 159° schmelzen. Diese Form erwies sich ebenfalls als beständig, wenigstens blieben bei wiederholtem Umkristallisieren Farbe und Kristallform erhalten; löst man sie dagegen in alkoholischem Kali und fällt mittels Salzsäure, so resultiert wieder die erst beschriebene Form.

0,1527 g Substanz gaben 22,5 ccm N bei 16° und 746 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_6N_4$:	Gefunden:
N	16,87	17,0 %.

Pikryl-1,3,2-xylidin,



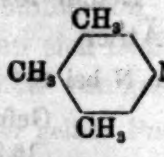
aus Pikrylchlorid und vic. m-Xylidin. In Übereinstimmung mit den Befunden Wedekinds (a. a. O.) über den Einfluß von Orthosubstituenten bei der Reaktion zwischen Pikrylchlorid und Arylaminen, zeigte sich bei dem vorliegenden diorthosubstituierten Anilin, daß die Reaktion in der Kälte bedeutend langsamer verläuft, auch betrug die Ausbeute an Pikrylxylidin nur ca. 60% der theoretisch berechneten.

Das vorliegende Pikrylxylidin scheint nur in einer Form zu existieren, wenigstens erhielten wir unter allen möglichen Bedingungen stets nur dieselben lebhaft glänzenden, zitronengelben Blätter vom Schmelzp. 212°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol.

0,1812 g Substanz gaben 26,8 ccm N bei 18° und 741 mm.

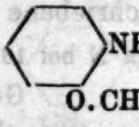
	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_6N_4$:	Gefunden:
N	16,87	16,9 %.

Pikryl-ps-Cumidin,



Das Produkt kristallisiert aus Aceton in dunkel blutroten, stark dichroitischen Nadeln, aus salzsäurehaltigem Alkohol schießen etwas heller gefärbte, gleichfalls stark dichroitische Nadeln an, dis jedoch mit ersteren identisch sein dürften. Beide Substanzen schmelzen bei 160°, lösen sich leicht in Aceton und Benzol, auch ziemlich leicht in siedendem Alkohol, schwer in Äther.

Pikryl-o-anisidin,



tällt aus allen Solventien in orange bis orangeroten rhombischen Nadeln an, die bei 142° schmelzen. In einem Falle fanden wir in der Reaktionsflüssigkeit dunklere, zinnoberrote Prismen, die aber später trotz vielfach variierter Versuche nicht wieder entstanden. Auch dieses Derivat zeigt wieder wie fast alle Pikrylarylamine die große Löslichkeit in Benzol und Aceton, eine geringere in Alkohol.

0,166 g Substanz gaben 24,5 ccm N bei 18° und 741 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_7N_4$:	Gefunden:
N	16,77	16,67 %.

Bei den folgenden Pikrylarylaminen wurde nur eine Form aufgefunden, es seien deshalb die Produkte selbst nur kurz beschrieben.

Pikryl-p-anisidin, $CH_3O.C_6H_4.NH.C_6H_2(NO_2)_3$.

Orangerote rhombische Nadeln. Schmelzp. 138°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Alkohol, auch ziemlich leicht in Äther.

0,1796 g Substanz gaben 26,5 ccm N bei 18° und 741 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_7N_4$:	Gefunden:
N	16,77	16,61 %.

Pikryl-o-phenetidin, $C_2H_5O.C_6H_4.NH.C_6H_2(MO_2)_3$.

Scharlachrote, lange, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 136° bis 137°.

0,1023 g Substanz gaben 14,5 ccm N bei 16° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_7N_4$:	Gefunden:
N	16,09	16,39 %.

Pikryl-p-phenetidin, $C_2H_5O.C_6H_4.NH.C_6H_2)NO_2)_3$.

Rote Nadeln, die einen schwachen Stich ins Braune zeigen. Wie die Orthoverbindung leicht löslich in Benzol. Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in Äther. Schmelzpunkt 123° bis 124°.

0,1417 g Substanz gaben 19,7 ccm N bei 16° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_7N_4$:	Gefunden:
N	16,09	16,08 %.

Pikrylmethylanilin,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_2(NO_2)_3,$$

ist zuerst von Turpin[1]) beschrieben worden; neuerdings führen dann Sudborough und Picton[2]) an, daß die Verbindung nicht bei 108° (nach Turpin) sondern bei 128° bis 129° schmelze. In Wirklichkeit sind aber beide Angaben richtig, denn es existieren auch hier zwei verschiedene Formen.

1. Die erste, von Turpin erhaltene Form kristallisiert aus verdünnter alkoholischer Lösung (2 prozent.), d. h. wenn die Kristallisation etwa bei Zimmertemperatur beginnt; ferner aus Aceton beim Verdünnen mit Wasser. Sie bildet glänzende, rötlich braune Blätter, die unter dem Mikroskop als rechtwinklig begrenzte, vierseitige, bernsteingelbe Platten erscheinen. In Schwefelsäure von 109° getaucht, schmilzt die

[1]) Ber. 24, R. 949.
[2]) Chem. Centralbl. 1906, II, S. 31.

Substanz vollkommen; bei allmählichem Erwärmen erweicht sie gegen 109° und schmilzt bei 128° bis 129°, indem Umwandlung in die höher schmelzende Modifikation eintritt.

2. Läßt man Pikrylmethylanilin aus warmer, konzentrierter Lösung (4 prozent.) in Alkohol auskristallisieren, so fallen kleine, glänzende, granatrote Prismen von rhomboederähnlichem Habitus an, die ohne vorheriges Erweichen bei 129° schmelzen.

Im Gegensatz zu der Angabe von Sudborough und Picton ist Pikrylmethylanilin noch zur Salzbildung befähigt, wovon man sich sofort überzeugen kann, wenn man zur alkoholischen Lösung Ätzkali bringt. Auch hat Herr Kögel Alkalisalze isolieren können, über welche demnächst berichtet werden soll.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

I. Über das β-Methylanthracen aus Ditolylmethan bzw. Ditolyläthan;

von

O. Fischer.

Im Jahre 1874 haben J. Weiler und ich[1]) zum ersten Male ein Methylanthracen auf synthetischem Wege erhalten. Die Stellung der Methylgruppe blieb damals noch fraglich, jedoch war es klar, daß nur α- oder β-Methylanthracen, nicht etwa das Mesoderivat vorliegen konnte, weil das Produkt durch Oxydation in Methylanthrachinon übergeführt werden konnte. W. Hammerschlag[2]) hat dann später mit einem technischen Methylanthracen bzw. Methylanthrachinon Versuche angestellt, nachdem schon vorher Wachendorff und Zincke[3]) Methylanthracen und Methylanthrachinon bei gewisser Verarbeitung des Rohanthracens gefunden hatten. Hammerschlag kam durch Überführung der entsprechenden Anthrachinon carbonsäure in Trimesinsäure zur Überzeugung, daß das technische Methylanthracen das Betaderivat sei. Da Hammerschlag nun fand, daß seine aus technischem Methylanthrachinon gewonnene Anthrachinoncarbonsäure höchst wahrscheinlich mit der von Weiler und mir zuerst erhaltenen Carbonsäure identisch sei, so wurde auch das Methylanthracen von Weiler und mir für das Betaprodukt gehalten, obschon die Derivate des später von verschiedener Seite[4]) dargestellten α-Methylanthracens von denen des β-Produkts nicht besonders auffällig abweichen. Auch die Schmelz-

---

[1]) Ber. 7, 1185 u. 1195 (1874); 8, 675 (1875).

[2]) Ber. 11, 82 (1878). [3]) Ber. 10, 1485 (1877).

[4]) Birukoff, Ber. 20, 2088 (1887); Graebe u. Juillard, Ann. Chem. 242, 214.

punkte der beiden Methylanthracene liegen nahe beieinander. Seit dieser Zeit ist das technische β-Methylanthracen und namentlich das entsprechende β-Methylanthrachinon sehr häufig Gegenstand von Untersuchungen und Patentanmeldungen geworden, die bis in die neueste Zeit reichen. Es erübrigt sich hier die gesamte Literatur anzuführen, zumal dieselbe in den bekannten Kompendien genau registriert ist. Erwähnung möge aber noch geschehen der eleganten Synthese von Krämer und Spilker[1]) aus Metaxylol und Styrol, da diese einen Einblick in die Bildung des Methylanthracens bei der Teerdestillation gewährt. In der neueren Zeit hat besonders das β-Methylanthrachinon die Aufmerksamkeit der Technik erregt, zumal dasselbe dank der klassischen Synthese der p-Toluylbenzoësäure von Friedel und Crafts so leicht und bequem darzustellen ist. Die Überführung der Säure in β-Methylanthrachinon durch Wasserabspaltung, die nach den Arbeiten von Behr und van Dorp[2]) vorauszusehen war, ist denn auch dank den Untersuchungen von Elbs, Limpricht, Heller und Schülke in befriedigender Weise gelungen.[3])

Das Methylanthracen hat aber auch für die Pflanzenchemie ein immer steigendes Interesse beansprucht, seit kurz nach der ersten Synthese desselben durch die Arbeiten von C. Liebermann und seiner Schule das β-Methylanthracen als Mutter substanz des Emodins und der Chrysophansäure erkannt worden war, ja es scheint, wie die Arbeiten von W. H. Perkin, Tschirch, Oesterle, Kranowski und anderen beweisen, das Methylanthracen in seinen Abkömmlingen viel häufiger in den Pflanzen zu sein, als die Anthracenderivate. Ob freilich alle diese Pflanzenfarbstoffe sich nur vom β-Methylanthracen, wie meist angenommen wird, ableiten, bedarf noch eingehender Untersuchungen.

Vor kurzem wurde mir nur infolge einer Streitfrage bezüglich einer Patentanmeldung von befreundeter technischer Seite nahegelegt, nochmals das Methylanthracen aus Ditolylmethan bzw. -äthan zu untersuchen, um dasselbe mit Sicher-

[1]) Ber. 23, 3171 u. 3273 (1890).

[2]) Ber. 7, 578 (1874).

[3]) Nach meinen Erfahrungen ist die Methode von Heller und Schülke (Ber. 41, 3627) die vorteilhafteste.

heit als β-Derivat festzustellen. Ich habe mir nun als Vergleichsobjekte sowohl Methylanthracen aus Ditolylmethan, sowie solches aus Rohanthracen, endlich solches aus p-Toluylbenzoesäure und aus Chrysarobin verschafft und durch Vergleiche dieser Methylanthracene verschiedener Herkunft keinen Unterschied finden können.

Experimentelles.

Darstellung des Ditolylmethans bzw. -äthans.

Die von J. Weiler (a. a. O.) angegebene Methode zur Darstellung des Ditolylmethans aus Toluol, Methylal, Schwefelsäure und Eisessig liefert sehr geringe Ausbeute, auch die neuerdings von A. Nastjukow[1]) mitgeteilte Darstellung zeichnet sich nicht durch Ergiebigkeit aus. Viel besser ist folgendes auf meine Veranlassung von Herrn cand. chem. H. Gross ausgearbeitetes Verfahren:

100 g Methylal bzw. Paraformaldehyd, 250 g Toluol wurden nach und nach mit 1 Kilogr Schwefelsäure von 73 % (sogenanntes Schwefelsäuretrihydrat) unter Schütteln und Abkühlen mit fließendem Wasser gemischt, so daß die Temperatur zwischen 10°—15° gehalten wurde, dann die Masse 1—1½ Stunde lang auf der Schüttelmaschine behandelt, wobei sie sich nur wenig bräunlich färbt. Man läßt dann einige Stunden lang stehen, worauf sich die Toluolschicht meist leicht absetzt (eventuell auf Zusatz von Äther). Die abgehobene Schicht wird mit Wasser, dann mit Natronlauge und wiederum mit Wasser gewaschen, darauf mit Ätzkali getrocknet und nun zunächst, um Toluol und Äther zu entfernen, im Ölbad bis etwa 150° erhitzt und nun unter vermindertem Druck destilliert. Man gewinnt so mit Leichtigkeit 100—110 g reines Ditolylmethan von den bekannten Eigenschaften.[2])

Für die Darstellung des Ditolyläthans ist aber die verdünnte Schwefelsäure von 73 % nicht brauchbar. Dasselbe wurde vielmehr nach dem früheren, von mir angegebenen Verfahren (a. a. O.) gewonnen, jedoch zeigte sich, daß man noch besser mit Schwefelsäure von 60° Bé. arbeitet, da man dann nicht so stark zu kühlen braucht und die Harzbildung etwas geringer ist.

Die Überführung der beiden Kohlenwasserstoffe in Methylanthracen wurde in der früher geschilderten Weise durch-

[1]) Centralbl. 1909, I, S. 534.

[2]) Über die dabei erhaltenen höher siedenden Nebenprodukte wird später berichtet.

geführt, jedoch mit der Abweichung, daß diesmal die Kohlenwasserstoffe mittels eines Luftstromes durch eine zur Rotglut erhitzte 70 cm lange, mit Bimssteinstücken gefüllte Verbrennungsröhre geleitet wurden. Die gewonnene gelblichweiße öldurchtränkte Masse wurde gutgekühlt, dann mit Petroläther gewaschen und mehrere Male aus heißem Eisessig kristallisiert. Das noch etwas gefärbte Produkt wurde endlich durch zweimalige Sublimation in schönen weißen, grünlichblau fluoreszierenden Blättchen erhalten, die scharf bei 203° (korrig. 207°) schmolzen. Es wurde nun gefunden, daß nur das aus Ditolyläthan gewonnene Produkt reines Methylanthracen liefert, während bei dem aus Ditolylmethan erhaltenen eine kleine Menge Anthracen beigemischt war. Das aus Ditolyläthan erhaltene reine Produkt wurde nun der Mischprobe mit β-Methylanthracen aus p-Toluylbenzoesäure sowie aus Rohanthracen gewonnenen Produkten unterworfen, die ebenso gereinigt waren. Es zeigte sich hierbei keinerlei Veränderung des Schmelzpunktes. Die aus allen drei Methylanthracenen durch Oxydation mit überschüssiger Chromsäure in Eisessiglösung dargestellte Anthrachinoncarbonsäure schmolz bei 284° bis 285° (korrig. 290°)[1]. Diese Säure geht durch mehrmalige Sublimation in Anthrachinon und CO_2 über, während sie mit viel überschüssigem Natronkalk gemischt beim Erhitzen, wie Hammerschlag gefunden hat, eine blaue Schmelze gibt, die Oxyanthrachinoncarbonsäure enthält. Nimmt man aber wenig Natronkalk, so entsteht auch immer Anthrachinon, wodurch die frühere Differenz zwischen mir und Hammerschlag[2] sich erklärt. Sehr verschieden wurde der Schmelzpunkt des Methylanthracenpikrats gefunden, der zwischen 90° bis 127° von verschiedenen Forschern angegeben wird; dies rührt daher, daß die schönen rubinroten Nadeln dieser Verbindung (aus Benzol) schon durch die Feuchtigkeit der Luft gespalten werden, hier erhält man also nur unter Einhaltung genauer Bedingungen (Vermeidung von überschüssiger Pikrinsäure und Arbeiten unter Luftabschluß) übereinstimmende Resultate.

---

[1]) S. Limpricht u. Wiegand, Ann. Chem. 311, 182 (1900).
[2]) Ber. 7, 1196 u. 11, 83.

Bibrommethylanthracen.

Ein einheitliches Bibromderivat erhielt ich aus den verschiedenen, obenerwähnten β-Methylanthracenen nach dem von Liebermann und Seidler[1]) angegebenen Verfahren, wobei feingepulvertes Material, in Schwefelkohlenstoff aufgeschlämmt, mit genau 2 Mol. Brom in Wirkung gebracht wird. Das so gewonnene, in hellgelben Nadeln kristallisierende Produkt schmolz scharf zwischen 142° und 143° und änderte sich auch beim wiederholten Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig nicht mehr. Die früher höher gefundenen Schmelzpunkte 156°[2]) und 148°[3]) beziehen sich offenbar auf nicht ganz reine Körper. Wahrscheinlich enthielt das angewandte Material etwas Anthracen.

0,208 g Substanz gaben 0,3906 g CO_2 und 0,0535 g H_2O.
0,0895 g Substanz gaben 0,0956 g AgBr.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}Br_2$:	Gefunden:
C	51,4	51,2 %
H	2,8	2,9 „
Br	45,8	45,5 „.

Um die Stellung der Bromatome festzustellen, wurde das Produkt in absolutem Alkohol heiß gelöst und hierzu konzentrierte Salpetersäure hinzugegeben. Nachdem die von selber oder durch Eindampfen eintretende heftige Reaktion vorüber war, fällte Wasser ein gelbliches Produkt, das man mit verdünntem Ammoniak auskochte, um Carbonsäure zu entfernen, und nun zweimal aus Alkohol kristallisierte. Die dabei gewonnenen, nochmals durch Sublimation gereinigten farblosen Nadeln schmolzen bei 175°, waren bromfrei und nach allen Reaktionen identisch mit β-Methylanthrachinon. Hieraus folgt, daß das Bromprodukt als Mesobibrom-β-Methylanthracen anzusprechen ist.

---

[1]) Ann. Chem. 212, 35 (1882); wo der Schmelzp. 138°—140° angegeben ist.
[2]) Ber. 7, 1196.
[3]) Ber. 15, 1820 (1882).

β-Methylanthrachinon.

Ich erhielt diese Substanz zuerst bei der Oxydation des Methylanthracens mit Salpetersäure in alkoholischer Lösung.[1]) Auch später ist es von verschiedenen Forschern nach diesem Verfahren dargestellt worden, weil beim Kochen mit überschüssiger Chromsäure in Eisessiglösung Anthrachinoncarbonsäure entsteht. Hat man jedoch tadellosen Eisessig (Kahlbaum) zur Verfügung, so kann man auch sehr gut mit der berechneten Menge Chromsäure oxydieren, wobei die Carbonsäure nur in Spuren entsteht. So wurden die Methylanthracene aus Ditolyläthan, aus Rohanthracen und aus Chrysarobin bei der Oxydation einheitlich behandelt, sie zeigten dann auch denselben Schmelzp. 175°. Alle Oxydationsprodukte wurden nämlich zuerst in heißem Alkohol gelöst, dann mit etwas Kaliumpermanganatlösung gekocht, filtriert und kristallisieren lassen. So erhielt man nahezu farblose wollige Nadeln, denen man etwas Carbonsäure mit Ammoniak entzog. Scharf wird der Schmelzpunkt meist erst nach zweimaliger Sublimation. Auch hier wurden Mischproben mit β-Methylanthrachinon aus p-Toluylbenzoesäure angestellt, so daß an der Identität der Körper nicht gezweifelt werden kann. Der Schmelzpunkt des β-Methylanthrachinons, der von den verschiedensten Forschern so sehr abweichend gefunden wurde (162° bis 179°), ist wahrscheinlich nicht nur durch kleine Verunreinigungen stark beeinflußt, es dürften vielmehr hier verschiedene Modifikationen derselben Substanz die Differenzen erklären. Das β-Methylanthrachinon muß sich im reinen Zustande hellgelb in konzentrierter Schwefelsäure lösen, nicht blutrot, wie H. Römer[2]) angibt, und färbt sich auch nicht violett beim Erwärmen.

Bibrommethylanthrachinon.

Die Bromierung des aus Ditolyläthan gewonnenen Methylanthracens ist schon früher in Angriff genommen worden, jedoch konnten damals die Reaktionsprodukte wegen Mangels an Material nicht analysiert und auch nicht genauer unter-

[1]) Ber. 8, 675.
[2]) Ber. 16, 696 (1883).

sucht werden.[1]) Auch Liebermann und Seidler[2]) haben ein Dibrommethylanthrachinon dargestellt, dasselbe jedoch, wie sie selbst angeben, nicht im reinen Zustande gehabt. Es wurde nun gefunden, daß Brom je nach den Bedingungen sehr verschiedene Produkte mit Methylanthrachinon gibt, daß man aber ein einheitliches, farbloses bei 219° bis 220° schmelzendes Bibrommethylanthrachinon gewinnt, wenn man das Chinon mit etwas mehr als zwei Mol. Brom ohne Lösungsmittel einige Stunden lang unter Druck auf 130° bis 140° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde, nach Abblasen des überschüssigen Broms, mehrere Male aus Benzol oder Essigäther unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert, wobei fast farblose kleine Blättchen gewonnen wurden, die noch die bekannte rote Anthranolreaktion mit Zinkstaub und Alkali gaben.

0,2019 g Substanz gaben 0,1999 g AgBr.

	Berechnet für $C_{15}H_8O_2Cl_2$:	Gefunden:
Br	42,1	42,1 %.

Schon nach der Darstellung dieser Substanz war es wahrscheinlich, daß die Bromatome ganz oder teilweise in der Seitengruppe sich befinden würden. Mit Eisessig und Chromsäure gekocht, entwickelte sie Ströme von Brom, ebenso beim Behandeln mit 60 bis 70 prozent. Schwefelsäure (neben HBr). Die bei der Oxydation mit Chromsäure gewonnene Carbonsäure zeigte zwar den Schmelzpunkt der Anthrachinoncarbonsäure (284°), enthielt aber noch etwas Brom. Bemerkt sei noch, daß dasselbe Bibrommethylanthrachinon nicht bloß aus dem β-Methylanthrachinon aus Paratoluylbenzoesäure, sondern auch aus dem Chinon, das aus Ditolyläthan erhalten war, mit Leichtigkeit dargestellt werden konnte. Durch diese Versuche scheint mir genügend bewiesen zu sein, daß das Methylanthracen aus Ditolylmethan bzw. -äthan das β-Produkt ist, wie es auch von den meisten ausführlichen Kompendien angenommen wurde. Ebenso ist das technische Methylanthracen, sowie auch das Methylanthracen aus Chrysarobin das β-Derivat; letzteres daher ein β-Methylanthrachinonderivat, allerdings unter der Vor-

[1]) Ber. 8, 676 (1874). (Das damals verwendete β-Methylanthrachinon hat offenbar etwas Anthrachinon enthalten.)

[2]) Ber. 11, 1606 (1878).

aussetzung, daß bei dem Glühen mit Zinkstaub nicht etwa eine Wanderung der Methylgruppe aus einer anderen in die Betastellung stattfindet. Es dürfte daher nicht überflüssig sein, auch das α-Methylanthracen[1]) genauer wie bisher zu untersuchen, falls sich eine bequemere Darstellungsmethode finden läßt.

Bei den angestellten Versuchen wurde ich von Herrn Dr. Fritz Römer bestens unterstützt.

II. Notiz über die Reduktion von Triphenylmethanfarbstoffen und Azoverbindungen mit Natriumhydrosulfit;

von

O. Fischer, A. Fritzen und S. Eilles.

(Mitgeteilt von O. Fischer.)

Seitdem insbesondere durch die Arbeiten A. Bernthsens[2]) die Darstellung des Natriumhydrosulfits durch die Badische Anilin- und Sodafabrik ausgearbeitet wurde, ist dieses vortreffliche Reduktionsmittel nun allgemein zugänglich geworden. O. Brunck[3]) hat dasselbe mit Erfolg bei der Reduktion von Metallsalzen angewandt, während Grandmougin[4]) das Hydrosulfit bei der Reduktion von Azofarbstoffen als vorzügliches Reduktionsmittel erkannte.

Auch ich habe mich vielfach mit diesem reduzierenden Agens beschäftigt und gefunden, daß es zur Darstellung von Leukobasen die bisher angewandten Reduktionsmittel, wie Zink in saurer Lösung oder Schwefelammonium, an Bequemlichkeit der Anwendung übertrifft. Nach Versuchen, die auf meine Veranlassung von den Herren Dr. Adolf Fritzen[5]) bei

[1]) Anhaltspunkte dafür, daß dieses α-Derivat auch etwa bei der pyrogenen Bildung aus Ditolyläthan entstehe, konnten nicht gefunden werden.

[2]) Ann. Chem. 208, 142; 211, 285; Ber. 33, 126; 38, I, 104 (1906).

[3]) Ann. Chem. 327, 240; 336, 281.

[4]) Ber. 1906 u. 1907.

[5]) Dissertation, Erlangen 1909. Über die Reduktion von Triphenylmethanfarbstoffen.

Fuchsinen, Kristallviolett usw., von Dr. Fr. Römer bei Phenolphtaleïn und Fluorescëin, von Herrn Dr. S. Eilles[1]) bei der Reduktion der sehr schwer zu reduzierenden Azofarbstoffe vom Typus des Benzolazo-β-β-Dinaphtylamins, angestellt wurden, hat sich das Hydrosulfit als ausgezeichnet bewährt. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß ein Zusatz kleiner Mengen von Zinkstaub die Reduktion katalytisch sehr beschleunigt, wodurch man beträchtlich an Natriumhydrosulfit spart.

Ich will hier nur einige Beispiele anführen, die die Anwendung demonstrieren sollen.

1. Reduktion von Kristallviolett.

5 g Substanz wurden in 100 ccm Alkohol heiß gelöst und nach und nach bei Siedehitze mit 10 bis 15 g Natriumhydrosulfit, gelöst in möglichst wenig Wasser, versetzt. Man setzte gleichzeitig etwas Zinkstaub (zusammen $^1/_2$ g) hinzu, worauf alsbald die Flüssigkeit entfärbt war. Dann wurde heißes Wasser und Ammoniak bis zur Trübung zugemischt, worauf das Hexamethylparaleukanilin sich beim Erkalten in Blättchen abschied, die man zur Entfernung von Natriumsulfat mit Wasser auswusch und endlich aus Benzol vollkommen rein vom Schmelzpunkte 176° gewann. Die Ausbeute ist quantitativ. Genau so läßt sich auch das Malachitgrün in die Leukobase überführen.

2. Reduktion von Pararosanilin.

Die Reindarstellung des Paraleukanilins durch Reduktion des p-Rosanilins mit Zink und Salzsäure oder mit Schwefelammonium ist eine recht umständliche Arbeit. Mit Hydrosulfit und etwas Zinkstaub erreicht man viel bessere Resultate. 10 g der Farbbase übergoß man mit 100 ccm Alkohol, erhitzte zum Sieden und fügte nun eine konzentrierte Lösung von Hydrosulfit nach und nach zu, indem man die Reduktion mit kleinen Mengen Zinkstaub (im ganzen etwa 2 g) unterstützte. Am

[1]) Dissertation, Erlangen 1908. Über die Kuppelung von Diazoniumverbindungen bei Gegenwart von Pyridin.

Boden setzt sich nach und nach ein weißer Niederschlag von Natriumsulfat und p-Paraleukanilin ab, dem man letzteres durch Auskochen mit absolutem Alkohol entzieht. Das meiste p-Leukanilin bleibt gelöst und wird durch Zusatz von ammoniakhaltigem Wasser zur entfärbten Lösung gefällt und durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol oder Benzol in schönen Blättchen vom Schmelzp. 206° reingewonnen.

Herr Fritzen hat diese Gelegenheit benutzt, um noch einige bisher noch nicht beschriebene Derivate des p-Leukanilins mit aromatischen Aldehyden darzustellen.

Tribenzal-p-Leukanilin.

1 Mol. trockenes Paraleukanilin wurde mit 3 Mol. Benzaldehyd zunächst etwa $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, später erhitzte man noch zur Entfernung des abgespaltenen Wassers einige Zeitlang auf 110° bis 115°. Man gewann so eine harzige Masse, die in heißem Benzol gelöst bei längerem Stehen noch etwas braungefärbte Prismen oder Warzen abschied, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol farblos wurden und bei 79° schmolzen. Diese Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_{40}H_{31}N_3 + C_6H_6$.

0,1440 g gaben 0,4604 g CO_2 und 0,0804 g H_2O.
0,1360 g gaben 8,0 ccm N bei 19° und 749 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
C	87,4	87,2 %
H	5,9	6,2 „
N	6,6	6,7 „.

Aus einem Gemisch von Chloroform mit Holzgeist oder absolutem Alkohol erhält man die Substanz benzolfrei in bei 175° schmelzenden Prismen.

Tribenzyl-p-Leukanilin.

Diese Verbindung aus Leukanilin und Benzylchlorid darzustellen gelingt sehr schwer, da dabei ein Gemisch verschiedener Körper entsteht, die bei dem geringen Kristallisationsvermögen dieser Substanzen kaum reinzuerhalten sind. Man verfährt daher besser so, daß man nach dem Verfahren von O. Fischer[1]) die Benzylidenverbindung, also in diesem Falle

[1]) Ann. Chem. 241, 328 (1887).

das obige Tribenzal-p-Leukanilin mit Natriumamalgam reduziert.[1]) Man löst unter Kochen in Benzol und absolutem Alkohol, setzt so lange 2prozent. Natriumamalgam zu, bis eine Probe mit verdünnter Schwefelsäure gekocht kein Bittermandelöl mehr abscheidet, konzentriert, wenn nötig, die Lösung und läßt durch längeres Stehen die Benzylverbindung auskristallisieren, die man schließlich durch Umkristallisieren aus Benzol-Alkohol in schönen farblosen Prismen vom Schmelzp. 106° bis 107° reingewinnen kann.

0,1502 g gaben 0,4720 g CO_2 und 0,0952 g H_2O.
0,0885 g gaben 5,8 ccm N bei 17° und 736 mm.

	Berechnet für $C_{40}H_{37}N_3$:	Gefunden:
C	85,8	85,7 %
H	6,6	7,0 „
N	7,5	7,5 „.

Oxydiert man das Tribenzyl-p-Leukanilin in Eisessiglösung mit Bleisuperoxyd, oder in alkoholischer Lösung mit Chloranil, so erhält man einen schönen rotvioletten Farbstoff — Tribenzyl-p-rosanilin. Die drei Benzylgruppen verändern also die Farbnuance des Rosanilins nur wenig nach Blau, kaum mehr als drei Methylgruppen.

Tri-o-Oxy-benzal-p-Leukanilin.

1 Teil p-Leukanilin wurde mit 5 Teilen Salicylaldehyd übergossen, wobei sich schon beim Schütteln Wasser abspaltet. Zur Beendigung der Reaktion erhitzte man noch so lange auf dem Wasserbade, bis die anfangs dickflüssige gelbe Masse erstarrte. So erhält man ein gelbes kristallinisches Pulver, das mit Holzgeist ausgekocht wurde. Es ist sehr schwer löslich in Alkohol, Holzgeist, Benzol und Äther, leicht löslich in Chloroform. Der Körper wurde durch Lösen in Chloroform und Zusatz von Holzgeist bis zur Trübung nach längerem Stehen in schönen gelben, feinen Nadeln vom Schmelzp. 121° erhalten.

---

[1]) Es wurden auch einige Versuche angestellt, um Benzylidenverbindungen vom Typus des Benzylidenanilins mit Natriumhydrosulfit zu reduzieren. Diese Versuche ergaben kein günstiges Resultat. Aluminiumamalgam ist brauchbar, aber hierbei dem Natriumamalgam nicht überlegen.

0,1432 g gaben 0,4206 g CO_2 und 0,0705 g H_2O.

	Berechnet für $C_{40}H_{31}N_3O_3$:	Gefunden:
C	79,8	80,1 %
H	5,2	5,5 „.

Tri-p-Anisal-p-Leukanilin.

Dieser Körper ist leicht darstellbar durch einstündiges Kochen der Lösung von p-Leukanilin in Chloroform-Alkohol mit 3 Mol. Anisaldehyd. Scheidet er sich beim Erkalten nicht direkt ab, so setzt man noch absoluten Alkohol bis zur beginnenden Trübung zu. Man erhält ihn schließlich aus wenig Chloroform durch Zusatz von Ligroin in schönen farblosen Säulen oder Nadeln vom Schmelzp. 79° bis 80°, die in Alkohol Holzgeist und Äther sehr schwer löslich sind, leicht dagegen in Chloroform und Aceton.

0,150 g gaben 0,4399 g CO_2 und 0,080 g H_2O.
0,1443 g gaben 8 ccm N bei 17° und 741 mm.

	Berechnet für $C_{43}H_{37}N_3O_3$:	Gefunden:
C	80,2	79,9 %
H	5,7	5,9 „
N	6,5	6,6 „.

Tri-p-Dimethylaminobenzal-p-Leukanilin.

Dieses in hellgelben Prismen vom Schmelzp. 240° aus Chloroform-Alkohol sich abscheidende Produkt gewann man durch Kochen von 1 Mol. Paraleukanilin in absolutem Alkohol mit 3 Mol. p-Dimethylaminobenzaldehyd. Infolge seiner schweren Löslichkeit in Alkohol scheidet sich der Körper schon in der Hitze ab. Die Substanz färbt sich am Licht tiefgelb, auch in Eisessig löst sie sich mit stark gelber Farbe.

0,1626 g gaben 0,4811 g CO_2 und 0,1011 g H_2O.
0,1521 g gaben 16,6 ccm N bei 17° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{46}H_{46}N_6$:	Gefunden:
C	80,9	80,7 %
H	6,7	6,9 „
N	12,3	12,2 „.

3. Reduktion von Benzol-azo-β,β-Dinaphtylamin mit Natriumhydrosulfit.

(Bearbeitet von S. Eilles.)

Infolge der schweren Löslichkeit des β,β-Dinaphtylamins in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wurde hierbei in Pyridinlösung gekuppelt.[1])

9,3 g Anilin wurden in üblicher Weise diazotiert und in eine abgekühlte Lösung von 26,9 g β,β-Dinaphtylamin in 200 g Pyridin eingetragen. Alsbald scheidet sich der Azofarbstoff in roten Nadeln ab, deren Ausfällung man durch Zusatz von Eisstückchen befördert. Der Schmelzpunkt wurde bei 139° bis 140° gefunden. Versucht man diesen Azokörper mit Hydrosulfit nach dem Verfahren von Grandmougin zu reduzieren, so erreicht man diesen Zweck nur bei Anwendung von einem sehr großen Überschuß von Natriumhydrosulfit. Viel besser verfährt man so: 10 g des Azokörpers wurden heiß in einer Mischung von 200 Teilen Pyridin und 150 Teilen Alkohol gelöst, man setzte dann zunächst etwa 20 g Natriumhydrosulfit in konzentrierter wässeriger Lösung nach und nach hinzu, fügte dann unter fortwährendem Sieden 5 g Zinkstaub in kleinen Dosen hinzu und wartete die Wirkung ab. Später wurden noch etwa 20—30 g Natriumhydrosulfit und 5 g Zinkstaub zugegeben, wobei nach und nach vollkommene Entfärbung der Lösung eingetreten war. Man goß nun die Pyridin-Alkohollösung von der unteren konzentrierten wässerigen Schicht von Glaubersalz und Zinksulfat ab, setzte noch heiß etwas Wasser hinzu und gewann so feine gelbliche Nadeln, die man durch Umkristallisieren aus Xylol in nahezu farblosen Prismen gewann.

---

[1]) Über die Anwendung des Pyridins bei der Kuppelung von Diazoniumsalzen zur Herstellung von Diazoamidoverbindungen und Azofarbstoffen siehe die kurze Notiz von O. Fischer (Chem.-Zeit. 1904). Pyridin wirkt hier nicht bloß als vorzügliches Lösungsmittel, sondern auch als säurebindendes Mittel. Bei der Darstellung säureempfindlicher Diazoaminokörper oder Azofarbstoffe ist es bei weitem der Anwendung von Carbonat vorzuziehen. Sehr gute Dienste leistet es z. B. auch bei der Darstellung der von O. Fischer und E. Hepp entdeckten Azofarbstoffe des Pyrrols (Ber. 19, 2251 (1886).

0,1838 g gaben 15,8 ccm N bei 19° und 746 mm.
0,1306 g gaben 0,4050 g CO_2 und 0,0685 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2$:	Gefunden:
C	84,5	84,5 %
H	5,6	5,8 „
N	9,8	9,6 „.

Die Substanz gibt beim Übergießen mit Essigsäureanhydrid und gelindem Erwärmen ein Monacetylderivat, das durch Zusatz von Wasser ausfällt und aus Alkohol in feinen weißen Nadeln vom Schmelzp. 214° rein gewonnen wurde.

0,1273 g gaben 9,6 ccm N bei 17° und 746 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
N	8,5	8,5 %.

Kocht man diese Acetylverbindung bzw. das α-Amino-β,β-Dinaphtylamin längere Zeit mit gutem Eisessig, so wird β-Napthyl-meso-methylnaphtimidazol gebildet, das schön kristallisierende Salze bildet.

Destilliert man das α-Amino-β,β-Dinaphtylamin über erhitztes Bleioxyd, so sublimiert das bekannte sym. Dinaphtazin vom Schmelzp. 243° über.[1])

[1]) Vergl. O. Fischer u. Heiler, Ber. 26, 383 (1893).